DIE LOKALEN DEFEKTSTRUKTUREN VON DEUTERIUM UND STICKSTOFF IN NIOB

von

HELMUT DOSCH

MAI
1984

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN
FAKULTÄT FÜR PHYSIK

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546814_0024

DIE LOKALEN DEFEKT-STRUKTUREN VON DEUTERIUM UND STICKSTOFF IN NIOB

Dissertation der Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Helmut Dosch
aus Rosenheim

München, den 30. Mai 1984

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. J. Peisl

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. H. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 3.August 1984

ZUSAMMENFASSUNG

Die lokalen Defektstrukturen von Deuterium und Stickstoff, sowie von Stickstoff-Deuterium-Paaren in Niob wurden untersucht. Dies geschah mit der Methode der kohärenten quasi-elastischen, diffusen Streuung von thermischen Neutronen in großer Entfernung von hochindizierten Braggreflexen ("Zwischenreflexstreuung"), welche an $NbD_{0.0170}$ -, $NbN_{0.0143}$ - und $NbN_{0.0143}D_{0.0110}$ - Einkristallen experimentell bestimmt wurde.
Die Einflüsse der Gitterverzerrungen in unmittelbarer Defektnähe sind bei hohen Streuvektoren in niedrigsymmetrischen Richtungen nachzuweisen.

Mit diesen Experimenten, die am Dreiachs-Spektrometer IN2 am Hochflußreaktor in Grenoble durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, daß man auch die schwachen Intensitätsbeiträge von D in Nb in einem "elastischen" Streuexperiment mit hoher Genauigkeit und in realistischen Zeiten messen kann.

Zur Absoluteichung der Zählraten wurden erstmals die Intensitäten von TA-Phononen des untersuchten Kristalls selbst verwandt. Dieses Verfahren erlaubte es, den Absolutwert des Streuquerschnitts der diffusen Streuung sehr präzise zu bestimmen.

Am System $NbN_{0.0143}$ wurde demonstiert, daß die statischen Gitterverzerrungen zu einer charakteristischen Dämpfung der Wirtsgitterphononen führen. Dieser Intensitätsverlust ("statischer Debye-Waller-Faktor") wurde an ausgewählten TA-Phononen quantitativ bestimmt. Es wird gezeigt, daß die Kombination dieser Meßergebnisse mit den Resultaten aus der diffusen Neutronenstreuung wertvolle Informationen über die Defektstruktur liefern kann.

Die experimentelle Bestimmung der diffusen Streuung von D in Nb wurde in erster Linie bei 300K durchgeführt. Der Vergleich dieser Meßergebnisse mit Modellrechnungen zeigt, daß die bisherigen Vorstellungen zur lokalen Defektstruktur unzureichend sind:
Zu einer zufriedenstellenden Beschreibung der experimentellen Ergebnisse gelangt man, wenn man fordert, daß die Relaxationszeiten des Witsgitters

im Bereich der inversen Platzwechselfrequenzen des Deuteriums liegen. Dieses Konzept wird im Rahmen eines modifizierten Zwei-Zustands-Modells diskutiert, welches ursprünglich von LOTTNER et al(1979) zur Erklärung des mikroskopischen Sprungmechanismus von H in Nb eingeführt wurde.
Messungen bei 480K zeigen temperaturabhängige Änderungen in den Streustrukturen, welche mit Hilfe der entwickelten Modellvorstellungen zur lokalen Defektstruktur von D in Nb verstanden werden können.
Die Experimente bestätigen, daß Deuterium bevorzugt auf Tetraederzwischengitterlagen eingebaut wird, daß jedoch eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf Zwischengitterplätzen triangularer Symmetrie vorliegt.

Begleitend zu diesen Experimenten wurde die kohärente, quasi-elastische Linienbreite bei 300K und 480K am Brillouinzonenrand untersucht. Die beobachtete Linienverbreiterung wird der schnellen Diffusion von Deuterium zugeschrieben. Daraus ergeben sich erste (vorläufige) Konsequenzen für den zeitlichen Zerfall der Gitterrelaxationen.

Die Messungen der diffusen Streuung am System $NbN_{0.0143}$ bestätigen die Existenz von anomalen, defektinduzierten Streuintensitäten, auf die in der Literatur bereits hingewiesen wurde (ROWE et al, 1980). Der Strukturfaktor dieser diffusen Streuung wird durch die lokalen Verzerrungsfelder von Stickstoff-Einzeldefekten erzeugt, zu deren Beschreibung man die Besetzung von Oktaederlücken und Kanzakikräfte bis zum dritten Niobnachbarn annehmen muß. Diese Modellvorstellung wurde durch Messungen des statischen Debye-Waller-Faktors bekräftigt. Die Gitterverzerrungen der Niobatome in unmittelbarer Defektnähe können bestimmt werden.

Am System $NbN_{0.0143}D_{0.0110}$ konnte der Einfang von Deuterium am Stickstoff-Fremdatom beobachtet werden. Die Temperaturabhängigkeit der diffusen Neutronenstreuung läßt sich der mit sinkender Temperatur zunehmenden Konzentration von N-D-Paaren zuordnen.

Der kohärente Streuquerschnitt kann modellmäßig zufriedenstellend beschrieben werden unter der Annahme, daß das Deuterium auf viertnächsten Tetraedernachbar-Plätzen eingefangen wird. Das Stickstoff-Atom wird dabei statisch um ca. 0,3 Å aus seiner Ruhelage ausgelenkt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Gitterverzerrungen durch Punktdefekte	3
2.1. Kraftdipol-Tensor $P_{\mu\nu}$	4
2.2. Berechnung des Verschiebungsfeldes	5
3. Kohärente, diffuse Streuung von Neutronen an Kristallen mit Punktdefekten	8
3.1. Basisgleichungen	8
3.2. Berechnung von $S^{nj}_{mi}(\underline{Q},\omega)$	9
3.3. Quasielastische Streuung	11
3.4. Einfluß lokaler Gitterverschiebungen	15
3.5. Laueamplitude	17
3.6. Numerische Berechnung des Streuquerschnitts	19
4. Diffuse Neutronenstreuung mittels Dreiachsspektrometrie	20
4.1. Grundlagen	20
4.2. Auflösungsfunktion	21
4.3. Das Spektrometer IN2 am Hochflußreaktor in Grenoble	24
4.4. Streugeometrie und prinzipieller Meßablauf	26
4.5. Winkelabhängige Korrekturen	28
4.6. Streuuntergrund	29
4.7. Absoluteichung	32
5. Probenpräparation	37
6. Diffuse Neutronenstreuung am System $NbD_{0.0170}$	39
6.1. Relevante Eigenschaften von D in Nb	39
6.2. Meßergebnisse bei 300K und erste Diskussion	45
6.3. Statische Gitterverzerrungen und korrelierte Diffusion	54
6.4. Kohärente, quasielastische Linienbreite	69

	Seite
7. Diffuse Neutronenstreuung am System $NbN_{0.0143}$	75
7.1. Bisherige Informationen zur Defektstruktur	75
7.2. Meßergebnisse und erste Diskussion	78
7.3. Messung des statischen Debye-Waller-Faktors	82
7.4. Einfluß von N_2-Clustern	86
7.5. Interpretation der Meßergebnisse	88
8. Diffuse Neutronenstreuung am System $NbN_{0.0143}D_{0.0110}$	94
8.1. Das System NbN_xD_y	94
8.2. Meßergebnisse bei 100K und 300K	97
8.3. Modelle zur Struktur des N-D-Paares	100
9. Abschließende Diskussion	108
10. Literaturverzeichnis	110

Nomenklatur:

Streutheorie

m,n,p	Index der Einheitszellen
i,j,k	Index innerhalb der Einheitszelle
μ,ν,σ	kartesische Koordinaten
$\underline{R}_{mi}$	Ortsvektor des Atoms (m,i)
$\underline{v}_{mi}$	thermische Schwingung des Atoms (m,i)
$\delta\underline{R}_{mi}$	statische Auslenkung des Atoms (m,i)
b_{mi}	kohärente Streulänge:
	Zahlenwerte nach BACON(1975)
	Niob: $b_{Nb} = 0{,}71 \cdot 10^{-12}$cm
	Deuterium: $b_D = 0{,}67 \cdot 10^{-12}$cm
	Stickstoff: $b_N = 0{,}94 \cdot 10^{-12}$cm
n_V	Teilchendichte des Wirtskristalls
a_o	Gitterkonstante (Niob: $a_o = 3{,}3$ Å)
Λ	Atomvolumen (= $a_o^3/2$ für bcc-Gitter)
$C_{\mu\nu}$	elastische Konstanten
$\underline{Q}$	Impulsübertrag auf die Probe ("Streuvektor")
ω	Energieübertrag auf die Probe
(hkl)	Millersche Indizes
$\underline{G}_{hkl}$	reziproker Gitterpunkt
$\underline{q} := \underline{Q} - \underline{G}_{hkl}$	reduzierter Streuvektor
Ω	Raumwinkel

Dreiachs-Spektrometrie

$2\theta_{M,A}$	Monochromator-, Analysatorstreuwinkel
$\eta_{M,A}$	Mosaikspread am Monochromator, Analysator
$d_{M,A}$	Netzebenenabstand am Monochromator, Analysator
α_0, α_1	horizontale Divergenzen vor und nach Monochromator
α_2, α_3	horizontale Divergenzen vor und nach Analysator
γ_1, γ_2	vertikale Divergenzen vor und nach der Probe
$\underline{k}(i,f)$	einfallender, ausfallender Wellenvektor
λ	Wellenlänge des Neutrons

Um die angeführten Formeln übersichtlicher zu gestalten, wurde von der Einsteinkonvention Gebrauch gemacht.

Die Skalarprodukte werden vektoriell als $\underline{xy}$ geschrieben.

Abkürzungen

q.e.	quasi-elastisch
DWF	Debye-Waller-Faktor
BZ	Brillouinzone
PG	pyrolythischer Graphit
coh	kohärent
inc	inkohärent
TA	transversal-akustisch
LA	longitudinal-akustisch
ZRS	Zwischenreflexstreuung

Institutsnamen

KfA Jülich	Kernforschungsanlage Jülich, 6210 Jülich (BRD)
ILL	Institut Laue-Langevin, Grenoble (Frankreich)

1. Einleitung

Leichte Fremdatome wie H, D, N, O, C werden in Metallen auf Zwischengitterplätzen eingebaut.

Das Gesamtsystem Kristall+Defekt kann seine Energie erniedrigen, indem das Wirtsgitter in der Umgebung des Defektes relaxiert. Auf diese Weise bildet sich ein langreichweitiges, statisches Verschiebungsfeld aus, welches die physikalischen Eigenschaften des gelösten Defektes maßgeblich bestimmt. Wir erwähnen hier die Lösungsenthalpie und die Gitterdiffusion des Defektes, sowie dessen Wechselwirkung mit inneren und äußeren elastischen Spannungsfeldern (Gorsky-Effekt, Snoek-Effekt, "Wasserstoffversprödung") und die Wechselwirkung der gelösten Defekte untereinander ("elastische Wechselwirkung").

Das quantitative Verständnis dieser Phänomene, die sowohl technische Bedeutung haben als auch von grundsätzlichem, physikalischem Interesse sind, erfordert die genaue Kenntnis von der Struktur und Stärke dieser statischen Gitterrelaxation.

Die "Huangstreuung" (= diffuse Streuung nahe am Braggreflex) von Röntgenstrahlen und Neutronen hat hierzu wertvolle Informationen geliefert:
Mit Hilfe dieser Methode konnten die langreichweitigen Anteile der Gitterverschiebungen (= "Fernfeld") von isolierten Fremdatomen sehr genau bestimmt werden.
Die Erfolge dieses Meßverfahrens im Studium realer Kristalle begründen sich vorwiegend auf zwei Tatsachen:

(1) Da diese diffuse Intensität lokalisiert um den Braggreflex auftritt, ist sie selbst bei schwach verzerrenden Defekten (wie H in Nb) und bei sehr kleinen Defektkonzentrationen noch deutlich nachweisbar.

(2) Die Interpretation der Meßergebnisse ist einfach, da das Fernfeld der Gitterrelaxationen im Rahmen der Kontinuumstheorie behandelt werden kann.

Eine wesentlich kompliziertere Sachlage liegt dann vor, wenn man mit Hilfe der diffusen Röntgen- und Neutronenstreuung Erkenntnisse über die Gitterverzerrungen in unmittelbarer Defektnähe gewinnen möchte:
Die Einflüsse der lokalen Defektstruktur machen sich im allgemeinen erst in großer Entfernung vom Braggreflex (= "Zwischenreflexstreuung") durch sehr kleine, im reziproken Raum delokalisierte Intensitätsbeiträge bemerkbar. Der experimentelle Nachweis dieses Effektes wurde deshalb erst durch die Verfügbarkeit von Hochleistungsröntgengeneratoren (Drehanoden) und Hochflußreaktoren einerseits und durch die Entwicklung von empfindlichen Detektoren (Multi-Detektorsysteme) andererseits möglich.

Der Strukturfaktor dieses Streumechanismus wird durch die Intensitätsbeiträge und die wechselseitigen Interferenzen der kohärenten Streuwellen vom Defekt selbst, vom stark gestörten Bereich um den Defekt und von den langreichweitigen Gitterverschiebungen bestimmt und entzieht sich einer analytisch-geschlossenen Beschreibung. In der Analyse der Streudaten muß man daher auf numerische Modellrechnungen zurückgreifen.

Ziel dieser Arbeit war es, die lokalen Defektstrukturen von Deuterium und Stickstoff in Niob mittels diffuser Neutronenstreuung experimentell zu untersuchen.
Im Mittelpunkt des Interesses stand die Frage nach dem Zusammenhang zwischen den lokalen Gitterverzerrungen und den langreichweitigen Anteilen des Verschiebungsfeldes. Insbesondere im Fall von D in Nb ist diese Problemstellung offensichtlich, da sich hier die Symmetrie des Defektplatzes nicht auf das Fernfeld überträgt.

2. Gitterverzerrungen durch Punktdefekte

Die Wechselwirkung von Punktdefekten mit den benachbarten Atomen des Wirtsgitters führt zu langreichweitigen, statischen Auslenkungen $\underline{\delta R}_{mi}$ der Wirtsgitteratome (m,i) aus deren Ruhelagen $\underline{R}_{mi}$. Die Energie, die in diesen Gitterverzerrungen steckt, ist in harmonischer Näherung

$$U = 1/2 \sum_{\substack{m,i \\ n,j}}^{\text{Kristall}} \sum_{\mu,\nu} \delta R^{\mu}_{mi}(\{\tau\})\ \phi^{\mu\nu}_{mi,nj}\ \delta R^{\nu}_{nj}(\{\tau\}) \qquad (2.1.)$$

Die unbekannten Verschiebungen $\underline{\delta R}_{mi}(\{\tau\})$ hängen von der momentanen Defektkonfiguration $\{\tau\}$ ab. Im allgemeinen werden sie durch (ebenfalls unbekannte) Kräfte $\underline{\psi}_{mi}$ parametrisiert (KANZAKI,1957).
Aus der Forderung des Kräftegleichgewichts zwischen den Kanzakikräften und den Rückstellkräften des Gitters folgt aus (2.1.)

$$\psi^{\mu}_{mi}(\{\tau\}) = \sum_{\substack{n,j \\ \nu}}^{\text{Krist.}} \phi^{\mu\nu}_{mi,nj}\ \delta R^{\nu}_{nj}(\{\tau\}) \qquad (2.2.)$$

Es ist zweckmäßig, $\psi^{\mu}_{mi}(\{\tau\})$ nach den Besetzungszahlen τ_a zu entwickeln:

$$\psi^{\mu}_{mi}(\{\tau\}) = \psi^{\mu}_{mi}(a)\ \tau_a + (\text{nichtlineare Terme}) \qquad (2.3.)$$

$\underline{\psi}_{mi}(a)$ † ist die Kraft auf das Atom (m,i) durch den Defekt a. Solange Punktdefekte in kleinen Konzentrationen vorliegen, genügt es, das lineare Glied zu betrachten.

---

† $\underline{\psi}_{mi}(a)$ wird im folgenden ohne Angabe der Defektlage (a) als $\underline{\psi}_{mi}$ geschrieben.

2.1. Kraftdipol-Tensor $P_{\mu\nu}$

Da wegen der Translationsinvarianz des Gitters die Summe der Kanzaki-kräfte verschwindet

$$\sum_{m,i} \psi^{\mu}_{mi} = 0 \qquad (2.4.)$$

ist der führende Term das Dipolmoment $P_{\mu\nu}$ der Kraftverteilung ψ^{μ}_{mi} ("Kraftdipol-Tensor")

$$P_{\mu\nu} = \sum_{m,i} R^{\mu}_{mi} \psi^{\nu}_{mi} \qquad (2.5.)$$

$P_{\mu\nu}$ besitzt die Symmetrie des Defektplatzes. Für manche Diskussionen ist es sinnvoll, den Anteil $P^{c}_{\mu\nu}$ abzuspalten, der die (hier: kubische) Symmetrie des Wirtsgitters zeigt. Man erhält

$$P_{\mu\nu} = P^{c}_{\mu\nu} + \Delta P_{\mu\nu} \qquad (2.6.)$$

mit $$P^{c}_{\mu\nu} = P^{c}\, \delta_{\mu\nu} \qquad (2.6a.)$$

$$Sp(\Delta P_{\mu\nu}) = 0 \qquad (2.6b.)$$

$\Delta P_{\mu\nu}$ gibt nur dann einen Beitrag zu $P_{\mu\nu}$, wenn der Defektplatz nicht die Symmetrie des Gitters hat, wie es beispielsweise für die interstitiellen Plätze in bcc-Gittern der Fall ist. In Fig.2-1 sind die für die spätere Diskussion relevanten Tetraederlagen, Oktaederlagen und Triangularlagen dargestellt. Die entsprechenden Ausdrücke für die Kraftdipol-Tensoren sind in Tab.2-1 angegeben.

Der kubische Anteil $P^c_{\mu\nu}$ ist mit der relativen Volumenaufweitung des Kristalls

$$\frac{\Delta V}{V} = c \cdot \frac{P^c}{\Lambda(c_{11}+2c_{12})} \qquad (2.7.)$$

verknüpft und kann so in einfacher Weise durch Messung der Gitterparameteränderung ($3\Delta a/a = \Delta V/V$) röntgenographisch bestimmt werden.

2.2. Berechnung des Verschiebungsfeldes

Die Einführung der Kräfte $\underline{\psi}_{mi}$ anstelle der aktuellen Gitterverschiebungen $\underline{u}_{mi}$ bringt eine erhebliche Reduktion der freien Parameter mit sich. Dies liegt daran, daß (namentlich in Metallgittern wegen der elektronischen Abschirmung) die Defektkräfte auf wenige Nachbaratome beschränkt bleiben, während die Gitterverschiebungen langreichweitig sind.

Man erhält die Wirtsgitterverschiebungen um einen individuellen Defekt, indem man (2.2.) nach $\delta\underline{R}_{mi}$ auflöst. Mit (2.3.) folgt

$$u^{\mu}_{mi} = \sum_{n,j} G^{\mu\nu}_{mi,nj} \cdot \psi^{\nu}_{nj} \qquad (2.8.)$$

$$G^{\mu\nu}_{mi,nj} = \int_{1.BZ} \tilde{\Phi}^{-1}_{\mu\nu}(\underline{q}) \cdot \exp(i\underline{q}(R^{\mu}_{mi} - R^{\nu}_{nj})\, d^3q \qquad (2.9.)$$

$G^{\mu\nu}_{mi,nj}$ heißt Gitter-Greensfunktion. $\tilde{\Phi}^{-1}_{\mu\nu}(\underline{q})$ ist die dynamische Matrix des Gitters und kann aus den Kopplungskonstanten $\Phi^{\mu\nu}_{mi,nj}$ durch Fouriertransformation berechnet werden:

$$\tilde{\Phi}_{\mu\nu}(\underline{q}) = \sum_{m,i}\sum_{n,j} \Phi^{\mu\nu}_{mi,nj} \cdot \exp(i\underline{q}(\underline{R}_{mi} - \underline{R}_{nj}) \qquad (2.10.)$$

In Tab.2-2 und Tab.2-3 sind die Werte der Kopplungskonstanten $\Phi^{\mu\nu}_{mi,nj}$

nach SHARP(1969)und die daraus berechneten Gittergreensfunktionen $G^{\mu\nu}_{mi,nj}$ (HAUBOLD,1980) tabelliert. Für die Diskussion der diffusen Neutronenstreuung benötigen wir die Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes

$$\tilde{u}_\mu(\underline{Q}) = \sum \tilde{\Phi}^{-1}_{\mu\nu}(\underline{Q})\tilde{\psi}_\nu(\underline{Q}) \qquad (2.11.)$$

mit $$\tilde{\psi}_\nu(\underline{Q}) = \sum \psi^\nu_{mi} \exp(i\underline{Q}\underline{R}_{mi}) \qquad (2.12.)$$

	Tetraederlage	Oktaederlage	Triangularlage
P_c	1/3 (A+2B)	1/3 (A+2B)	1/3 (A+2B)
$\Delta P_{\mu\nu}$	$1/3\ (A-B)\cdot \begin{pmatrix} 2 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$	$1/3\ (B-A)\cdot \begin{pmatrix} 2 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$	$1/3\ (A-B)\cdot \begin{pmatrix} 2 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$
	$A=a_o\,\psi_1\cdot 1/\sqrt{5}$ $B=2A$	$A=a_o\,\psi_1$ $B=a_o\,\psi_2\sqrt{2}$	$A=2/3\cdot a_o\psi_1\sqrt{2}$ $B=0{,}70\cdot a_o\psi_1$

Tab.2-1 Zwischengitterlagen im bcc-Gitter

Fig.2-1 Zwischengitterlagen im bcc-Gitter

μν	11	12	13	21	22	23	31	32	33
(m,i)-(n,j)									
(111)	-1414	-884	-884	-884	-1414	-884	-884	-884	-1414
(200)	-1416	0	0	0	364	0	0	0	364
(220)	-227	-76	0	-76	-227	0	0	0	638
(311)	-361	-126	-126	-126	75	95	-126	95	75
(222)	116	133	133	133	116	133	133	133	116
(400)	708	0	0	0	-132	0	0	0	-132
(331)	10	-37	17	-37	10	17	17	17	3
(420)	-51	6	0	6	27	0	0	0	-81

Tab.2-2 Kopplungskonstanten von Niob (in 10 dyn/cm)

μ ν	11	12	13	21	22	23	31	32	33
(m,i)-(n,j)									
(000)	2539	0	0	0	2539	0	0	0	2539
(111)	954	116	166	166	954	116	116	116	954
(200)	1045	0	0	0	671	0	0	0	671
(220)	649	108	0	108	649	0	0	0	376
(311)	681	63	63	63	372	4	63	4	372
(222)	428	39	39	39	428	39	39	39	428
(400)	535	0	0	0	296	0	0	0	296
(331)	383	86	2	86	383	2	2	2	240
(420)	511	85	0	85	300	0	0	0	248

Tab.2-3 Gittergreensfunktionen von Niob (in 10^{-4} $Å^2$/eV)

3. Kohärente, diffuse Streuung von Neutronen an Kristallen mit Punktdefekten

In diesem Abschnitt soll der Strukturfaktor der kohärenten, diffusen Neutronenstreuung abgeleitet werden.
Um den Umfang der Herleitung zu begrenzen, soll auf die grundlegenden Begriffe der Theorie der Neutronenstreuung (van Hove - Formalismus, kohärente und inkohärente Streuung, Streulängen, etc.) nicht eingegangen werden, sie sind beispielsweise im Lehrbuch von MARSHALL und LOVESEY (1971) zu finden.

3.1. Basisgleichungen

Seien τ_{mi} die Besetzungszahlen der Gitterplätze (m,i) (inkl. Defektplätze),

$$\tau_{mi} = \begin{cases} 1 & \text{falls Platz (m,i) besetzt} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \qquad (3.1.)$$

dann folgt für den kohärenten Streuquerschnitt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{N}\,\frac{k(f)}{k(i)} \sum_{m,i}^{\text{Kristall}} \sum_{n,j} \tau_{mi}\tau_{nj} b_{mi} b_{nj} \cdot S_{mi}^{nj}(\underline{Q},\omega) \qquad (3.2.)$$

mit

$$S_{mi}^{nj}(\underline{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi} \int \exp(-i\omega t)\,dt \; \langle \exp(-i\underline{Q}(\underline{r}_{mi}(t) - \underline{r}_{nj}(t)) \rangle \qquad (3.3.)$$

("Paarkorrelationsfunktion").

$\underline{r}_{mi}(t)$ bezeichnet die momentane Lage des Atoms (m,i) zur Zeit t:

$$\underline{r}_{mi}(t) = \underline{R}_{mi} + \delta\underline{R}_{mi}(t) + \underline{v}_{mi}(t) \qquad (3.4.)$$

Die Größe

$$I(\underline{Q},t) = \langle \exp(-i\underline{Q}(\underline{r}_{mi}(t) - \underline{r}_{nj}(0)) \rangle \qquad (3.5.)$$

heißt "intermediäre Streufunktion".

Analog zu (2.3.) entwickeln wir $\delta\underline{R}_{mi}$ nach Defektbesetzungszahlen

$$\delta\underline{R}_{mi} = \underline{u}_{mi}^{nj} \cdot \tau_{nj} + (\text{nichtlineare Beiträge}) \qquad (3.6.)$$

und beschränken uns wieder auf den linearen Term. ($\underline{u}_{mi}^{nj}$ ist die statische Verschiebung des Atoms (m,i) durch den Defekt bei (n,j).)

Berechnet man die elastische Energie, die in den Gitterverzerrungen steckt, so findet man, daß die homogene Defektverteilung $<\tau_{nj}>$ keinen Beitrag liefert. Deshalb definiert man den Referenzkristall zweckmäßigerweise derart, daß

$$\delta\underline{R}_{mi} = <\tau_{nj}> \cdot \underline{u}_{mi}^{nj} = 0 \qquad (3.7.)$$

Man bezeichnet dann $\underline{R}_{mi}$ als "mittleres Gitter".

3.2. Berechnung von $S_{mi}^{nj}(\underline{Q},\omega)$

Als zweite wesentliche Annahme (neben der linearen Superposition) führen wir die lineare Unabhängigkeit der Gitterverzerrungen $\delta\underline{R}_{mi}$ und der thermischen Schwingungen $\underline{v}_{mi}(t)$ ein. Dann faktorisiert die intermediäre Streufunktion $I(\underline{Q},t)$ in einen sog. diffusiven Anteil $I_D(\underline{Q},t)$ und einen vibratorischen Anteil $I_V(\underline{Q},t)$ gemäß

$$I(\underline{Q},t) = \exp(-i\underline{Q}(\underline{R}_{mi}-\underline{R}_{nj})) \cdot <\exp(-i\underline{Q}(\delta\underline{R}_{mi}(t)-\delta\underline{R}_{nj}(0))> \cdot$$

$$\cdot <\exp(-i\underline{Q}(\underline{v}_{mi}(t)-\underline{v}_{nj}(0))> :=$$

$$\exp(-i\underline{Q}(\underline{R}_{mi}-\underline{R}_{nj}) \cdot I_D(\underline{Q},t) \cdot I_V(\underline{Q},t) \qquad (3.8.)$$

Bei gaußverteilten, thermischen Auslenkungen $\underline{v}_{mi}(t)$ kann in $I_V(\underline{Q},t)$ die thermische Mittelung über die Phasenfaktoren durch eine Mittelung über die Phasen selbst ersetzt werden :

$$I_{\nu}(\underline{Q},t) = \exp(-1/2 < (\underline{Q}v_{mi})^2 >) \cdot \exp(-1/2 < (\underline{Q}v_{nj})^2 >) \cdot$$

$$\cdot \exp < (\underline{Q}v_{mi}(t))(\underline{Q}v_{nj}(0)) > \quad :=$$

$$\exp(-(M_{mi}+M_{nj}) \cdot \exp < (\underline{Q}v_{mi}(t))(\underline{Q}v_{nj}(0)) > \qquad (3.9.)$$

Man erhält einen zeitunabhängigen Faktor exp(-2M) ("thermischer Debye-Waller-Faktor", thermischer DWF)
Der Vorteil dieser Schreibweise wird klar, wenn man den zeitabhängigen Term "nach Phononen" entwickelt :

$$\exp < (\underline{Q}v_{mi}(t))(\underline{Q}v_{nj}(0)) > \; = \; 1 + < (\underline{Q}v_{mi}(t))(\underline{Q}v_{nj}(0)) > +$$

$$+ \text{ (höhere Terme)} \qquad (3.10.)$$

Die "1" wird manchmal als "Nullphononenstreuung" bezeichnet und ist rein elastisch. Alle inelastischen Beiträge befinden sich im linearen Term ("Einphononenstreuung") und in den höheren Gliedern, die hier vernachläßigt werden, da sie in der weiteren Diskussion keine Rolle spielen.

Mit (3.9.) und (3.10.) spaltet $S^{nj}_{mi}(\underline{Q},\omega)$ in zwei Anteile auf :

$$S^{nj}_{mi}(\underline{Q},\omega) = \exp(-i\underline{Q}(\underline{R}_{mi}-\underline{R}_{nj}))\exp(-(M_{mi}+M_{nj})) \cdot$$

$$\cdot \{ \frac{1}{2\pi} \int \exp(-i\omega t)dt \cdot I_D(\underline{Q},t) +$$

$$+ \frac{1}{2\pi} \int \exp(-i\omega t)dt \cdot I_D(\underline{Q},t) \cdot < (\underline{Q}v_{mi}(t))(\underline{Q}v_{nj}(0)) > \} \qquad (3.11.)$$

Der erste Summand in { } beschreibt neben den Braggreflexen (die hier nicht interessieren) die diffuse Streuung durch Punktdefekte; man erwartet eine quasielastische Linie bei $\omega = 0$.
Der zweite Summand trägt allen inelastischen Streubeiträgen Rechnung.

Wir interessieren uns im folgenden für die integrierte, quasielastische Streuintensität.

Wir erhalten sie, indem wir den diffusiven Teil der Paarkorrelationsfunktion (3.11.) über den quasielastischen Bereich ($\Delta\omega_{q.e.}$) integrieren:

$$\int d\omega \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{q.e.} =: \frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) =$$

$$\frac{1}{N}\sum_{m,i}^{Kristall}\sum_{n,j} \tau_{mi}\tau_{nj}\, b_{mi}b_{nj}\, \exp(-i\underline{Q}(\underline{R}_{mi}-\underline{R}_{nj}) \cdot$$

$$\cdot \exp(-(M_{mi}+M_{nj}) \cdot \langle \exp(i\underline{Q}(\delta\underline{R}_{mi}(0)-\delta\underline{R}_{nj}(0))\rangle \qquad (3.12.)$$

$d\sigma/d\Omega(\underline{Q})$ ist proportional zu $I_D(\underline{Q},t=0)$ und zu $\exp(-2M)$. Die quasielastische Integration legt damit mit anschaulichen Worten die Zeitskala fest, mit der die Dynamik des System betrachtet wird:

Wir sehen die Diffusion der Defekte in einem Momentanbild zur Zeit t=0 ("Blitzlicht") und die Gitterschwingungen im Langzeitmittel als thermischen DWF.

3.3 Quasielastische Streuung

$d\sigma/d\Omega(\underline{Q})$ ist von vielen Autoren theoretisch behandelt worden (KRIVOGLAZ,1969; TRINKAUS,1972; DEDERICHS,1973).

Üblicherweise schreibt man $d\sigma/d\Omega(\underline{Q})$ als Quadrat einer Amplitude $A(\underline{Q})$, für welche nach (3.12.) gilt:

$$A(\underline{Q}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m,i}^{Kristall} \tau_{mi}b_{mi}\exp(-M_{mi})\langle\exp(i\underline{Q}\delta\underline{R}_{mi})\rangle \exp(i\underline{Q}\underline{R}_{mi}) \qquad (3.13.)$$

Von der Besetzungszahl τ_{mi} spalten wir den homogenen Anteil $\langle\tau_{mi}\rangle$ ab, da er wegen (3.7.) keinen Beitrag zur diffusen Streuung liefert.

$$\tau_{mi} = \langle\tau_{mi}\rangle + (\tau_{mi} - \langle\tau_{mi}\rangle) \qquad (3.14.)$$

Wir betrachten zunächst den Fall kleiner Verschiebungen $\delta\underline{R}_{mi}$, dann läßt sich (analog zu den thermischen Schwingungen) die Mittelung in (3.13.) durchführen (siehe (3.9.). Mit (3.6.) und (3.14.) folgt:

$$A(\underline{Q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m,i}^{Kristall} <\tau_{mi}> b_{mi} \exp(-(M_{mi}+L_{mi}))\exp(i\underline{Q}\underline{R}_{mi}) +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m,i}^{Kristall} b_{mi} \exp(-(M_{mi}+L_{mi}))\exp(i\underline{Q}\underline{R}_{mi}) \cdot$$

$$\cdot (\tau_{mi} - <\tau_{mi}>) + \tau_{mi} (i\underline{Q}\delta\underline{R}_{mi}) \qquad (3.15.)$$

mit $\quad L_{mi} := \exp(-1/2(\underline{Q}\delta\underline{R}_{mi})^2) \qquad (3.16.)$

Die erste Summe liefert die Braggreflexe des mittleren Gitters, während die zweite Gittersumme die diffuse Streuintensität bestimmt.

Beide Summen sind mit dem Faktor exp(-L) gewichtet, der (nach Ableitung) das statische Analogon zum thermischen DWF ist ("statischer DWF").

Wir wollen den Formalismus weiter einschränken auf den Fall zufällig verteilter Defekte in kleinen Konzentrationen. Berücksichtigen wir (3.6.) und die Tatsache, daß für Wirtsgitteratome $\tau_{mi} = <\tau_{mi}>$ (interstitielle Defekte) gilt, dann folgt für die diffuse Streuung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{dif}(\underline{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{p,k}^{N_D} | b'_{pk} + \sum_{m,i}^{Kristall} b'_{mi} \cdot i\underline{Q}\,\underline{u}^{pk}_{mi} \exp(i\underline{Q}\underline{R}_{mi})|^2 \qquad (3.17.)$$

Die Summe $\sum^{N_D}$ läuft über alle möglichen Defektlagen $(1,\ldots,N_D)$.
In den gestrichenen Streulängen b' sind der thermische und statische DWF enthalten.

Nehmen wir nur Defekte einer Art ($b_{pk} = b_D$) und ein monoatomares Gitter ($b_{mi} = b$) an, dann wird (3.17.) zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{dif}(\underline{Q}) = \frac{N_D}{N} \cdot \exp(-2(M+L)) \cdot b^2 \cdot$$

$$\cdot < \left| \frac{b_D}{b} \exp(M - M_D + i\underline{Q}\underline{R}_D) + i\underline{Q}\tilde{\underline{u}}(\underline{Q}) \right|^2 >_{konf} \qquad (3.18.)$$

($\underline{R}_D$ = Defektlage)

$< >_{konf}$ bedeutet die Mittelung über alle besetzten Defektlagen.

$\frac{N_D}{N} =: c$ ist die Defektkonzentration.

M und M_D sind die thermischen DWF'n des Wirtsgitters und des Defektes.

Die Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes $\tilde{\underline{u}}(\underline{Q})$ wurde in (2.10.) eingeführt.

Der statische DWF wird mit den durchgeführten Näherungen zu

$$L_D = c \cdot \sum_{m,i} <(1 - \cos(\underline{Q}\underline{u}_{mi}))>_{konf} \qquad (3.19.)$$

Das naheliegende Verfahren, um L_D experimentell zu bestimmen, ist die Messung der defektinduzierten Dämpfung der integrierten Braggintensitäten. Eine alternative Methode folgt durch Inspektion von Gleichung (3.11.). Danach ist der Einphononen-Strukturfaktor proportional zu I_D und damit zu exp(-2L). Die Abnahme der integrierten Phononenintensität in Gegenwart von Defekten liefert somit direkt den statischen DWF.

Gleichung (3.18.) ist klarerweise nur gültig, solange die Streuwelle von der stark gestörten Umgebung direkt am Defekt keine Rolle spielt.

Nach EISENRIEGLER(1971) kann der Einfluß großer Wirtsgitterverschiebungen durch eine zusätzliche Streuamplitude $H(\underline{Q})$ berücksichtigt werden ("Nahfeld-Amplitude"):

$$H(\underline{Q}) = \sum_{m,i}^{N} (\exp(i\underline{Q}\underline{u}_{mi}) - 1 - i\underline{Q}\underline{u}_{mi}) \exp(i\underline{Q}\underline{R}_{mi}) \qquad (3.20.)$$

Die Summe $\sum^{N}$ bedeutet die "lokale" Summation über die Wirtsgitteratome direkt am Defekt.

Der Strukturfaktor der kohärenten, elastisch-diffusen Streuintensität hat somit die endgültige Form

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) = b'^2 \, c < | \frac{b_D}{b} \exp(M-M_D+i\underline{Q}\underline{R}_D) + i\underline{Q}\tilde{\underline{u}}(\underline{Q}) + H(\underline{Q}) |^2 >_{konf} \qquad (3.21.)$$

In der Nähe von reziproken Gitterpunkten $\underline{G}_{hkl}$ ($\underline{g} := \underline{Q}-\underline{G}_{hkl} \to 0$) divergiert $\tilde{\underline{u}}(\underline{Q})$ mit $1/g$ aufgrund der langreichweitigen Verschiebungsfeldanteile und erzeugt die sog. "Huangstreuung", die somit Rückschlüsse auf die asymptotischen Gitterverzerrungen zuläßt (TRINKAUS,1972).
Auch in großen Abständen vom reziproken Gitterpunkt $\underline{G}_{hkl}$ liefert der lineare Term $i\underline{Q}\tilde{\underline{u}}(\underline{Q})$ den Hauptanteil zur diffusen Intensität, die dann stark von der lokalen Defektstruktur bestimmt wird ("Zwischenreflexstreuung").
Der Einfluß der "lokalen Streuwellen" $b_D/b \exp(M-M_D+i\underline{Q}\underline{R}_D)$ ("Laueamplitude") und $H(\underline{Q})$ macht sich in den Interferenzen mit $i\underline{Q}\tilde{\underline{u}}(\underline{Q})$ bemerkbar, die in charakteristischer Weise die diffuse Streuintensität bestimmen. Diese Effekte werden detailliert von BURKEL et al(1983) und DOSCH et al (1984) beschrieben.

Bemerkung: Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden anstelle von (3.21.) die dimensionslosen Größen

$$\frac{d\sigma^*}{d\Omega}(\underline{Q}) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) \; / \; (b'^2 \cdot c) \qquad (3.22.)$$

und

$$S^*(\underline{Q}) = c \cdot \frac{d\sigma^*}{d\Omega}(\underline{Q}) \qquad (3.23.)$$

diskutiert.

3.4. Einfluß lokaler Gitterverschiebungen

In Abschnitt 2.2. wurde erörtert, wie die statischen Verschiebungen mittels Kanzakikräfte parametrisiert werden können. Die Vorteile dieses Verfahrens wurden diskutiert.
Ein Nachteil davon tritt dann zu Tage, wenn man die Frage stellt, wie die diffuse Streuung durch bestimmte, lokale Verschiebungen, z.B. der Atome der 1. Schale um den Gitterdefekt, beeinflußt wird:
Als freie Parameter treten in Gleichung(3.21.) nicht die Verschiebungen $\underline{u}_{mi}$, sondern die Kanzakikräfte $\underline{\psi}_{mi}$ auf.

Wir schlagen folgenden Lösungsweg vor:

Wir wollen die Verzerrungsamplitude $A_V(\underline{Q}) = i\underline{Q}\tilde{\underline{u}}(\underline{Q}) + H(\underline{Q})$ berechnen, wenn wir die durch die Kanzakikräfte vorgegebenen, lokalen Verschiebungen $\underline{u}_{mi}$ durch modifizierte Verschiebungen

$$u_{mi}^{\mu\prime} = G_{mi,nj}^{\mu\nu} \psi_n^{\nu} + \Delta u_{mi}^{\mu} =: \gamma_{mi}^{\mu} \cdot u_{mi}^{\mu} \qquad (3.24.)$$

ersetzen. Dann folgt

$$A_V'(\underline{Q}) = iQ_\mu \tilde{u}_\mu'(\underline{Q}) + \sum_{m,i}^{N} (\exp(iQ_\mu \gamma_{mi}^{\mu} u_{mi}^{\mu} - 1 - iQ_\mu \gamma_{mi}^{\mu} u_{mi}^{\mu}) \cdot \cdot \exp(iQ_\sigma R_{mi}^{\sigma}) \qquad (3.25.)$$

mit $$\tilde{u}_\mu'(\underline{Q}) = \sum_{m,i}^{\text{Kristall}} \gamma_{mi}^{\mu} u_{mi}^{\mu} \cdot \exp(iQ_\sigma R_{mi}^{\sigma}) \qquad (3.26.)$$

Die Koeffizienten $\gamma^{\mu}_{mi} = 1 + (\Delta u/u)^{\mu}_{mi}$ sollen auf den lokalen Bereich $(m,i)=1,\ldots,N$ beschränkt sein, ergo ist

$$\gamma^{\mu}_{mi} = 1 \quad + \quad (m,i) > N \tag{3.27.}$$

Die Gittersumme Σ bereitet wegen der langreichweitigen Verschiebungsfeldanteile Konvergenzprobleme (EISENRIEGLER,1971); um dies zu umgehen, schreiben wir (3.26.) in der Form

$$\tilde{u}'_{\mu}(\underline{Q}) = \sum_{m,i}^{Krist.} (\gamma^{\mu}_{mi} - 1) u^{\mu}_{mi} \exp(iQ_{\sigma} R^{\sigma}_{mi}) + \sum_{m,i} u^{\mu}_{mi} \exp(iQ_{\sigma} R^{\sigma}_{mi}) =: S_1 + S_2 \tag{3.28.}$$

Die Teilsumme $\sum_{(m,i)=N+1}^{Krist.}$ in S_1 fällt wegen (3.27.) gerade weg.

S_2 kann per definitionem mittels (2.11.) berechnet werden. Damit wird (3.25.) zu

$$A'_{\nu}(\underline{Q}) = iQ_{\mu} \tilde{\phi}^{-1}_{\mu\nu}(\underline{q}) \psi_{\nu}(\underline{Q}) + \sum_{m,i}^{N} \exp(iQ_{\mu} \gamma^{\mu}_{mi} u^{\mu}_{mi} - 1 - iQ_{\mu} u^{\mu}_{mi}) \exp(iQ_{\sigma} R^{\sigma}_{mi}) \tag{3.29.}$$

Die eingeführten Abweichungen Δu_{mi} treten plausiblerweise nur in der Nahfeldamplitude $H'(\underline{Q})$ auf. Zu beachten ist jedoch, daß die Koeffizienten γ^{μ}_{mi} nur im Exponentialterm erscheinen.

3.5. Laueamplitude

Im klassischen Bild eines punktförmigen Teilchens ist die Laueamplitude

$$L = b_D \exp(-1/2\, Q^2 \langle v_{loc}^2 \rangle) \tag{3.30.}$$

mit $\langle v_{loc}^2 \rangle$ als mittlerem Auslenkungsquadrat der lokalisierten Schwingung des Defektes.

Für die Diskussion des quantentheoretischen Bildes einer ausgedehnten Dichteverteilung des Defektes nehmen wir ein isotropes Defektpotential $V(r) \propto \omega^2 r^2$ an. Der radiale Anteil der Wellenfunktion des Grundzustands wird dann durch

$$\phi(r) = \phi_0 \cdot \exp(-r^2/2\xi^2) \tag{3.31.}$$

gegeben. Die Laueamplitude einer solchen Verteilung ist

$$L_\phi = b_D \int |\phi(r)|^2 \exp(iQr)d^3r = b_D |\phi_0|^2 \int \exp(iQr - r^2/\xi^2)d^3r \tag{3.32.}$$

Durch Anwendung des Cauchy'schen Integralsatzes läßt sich das Integral exakt lösen. Zusammen mit der Normierung

$$\int |\phi(r)|^2 d^3r = 1 \tag{3.33.}$$

folgt

$$L_\phi = b_D \exp(-1/4\, Q^2\xi^2) \tag{3.34.}$$

Der Vergleich mit (3.30.) zeigt, daß beide Bilder für die Beschreibung der Streuwelle des Defektes äquivalent sind, wenn man setzt:

$$\langle v_{loc}^2 \rangle = 1/2\, \xi^2 \tag{3.35.}$$

Um die Interferenz der Laueamplitude mit der Verzerrungsfeldamplitude zu verstehen, unterziehen wir Gleichung(3.21.) der Koordinatentransformation

$$\underline{R}_{mi} + \underline{R}_{mi} - \underline{R}_D =: \underline{r}_{mi} \tag{3.36.}$$

und erhalten (DOSCH,1980; BURKEL et al,1983)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) = b'^2\, c < \left| \frac{b_D}{b} \exp(M-M_D) + (i\underline{Q}\tilde{u}(\underline{g}) + H(\underline{g})) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \exp(-i\underline{G}_{hkl}\underline{R}_D) \right|^2 >_{konf} \tag{3.37.}$$

In diesem Koordinatensystem ist die Laueamplitude (bis auf den trivialen Einfluß des thermischen DWF's) eine Konstante, während die Verzerrungsfeldamplitude abhängig vom reziproken Gitterpunkt $\underline{G}_{hkl}$ und der jeweiligen Defektlage $\underline{R}_D$ ihr Vorzeichen wechselt. Die Interferenz der beiden Streuwellen ist damit sehr sensitiv auf die Defektlage und erlaubt Rückschlüsse auf die lokale Defektstruktur, wenn sie in verschiedenen Brillouinzonen untersucht wird.

3.6. Numerische Berechnung des Streuquerschnitts

Für beliebige $\underline{Q}$-Vektoren im reziproken Raum muß die diffuse Streuintensität (3.21.) und (3.29.) numerisch berechnet werden.
Dies leistet ein Fortran-Programm, welches im Leibniz-Rechenzentrum der Akademie der Wissenschaften (München) installiert wurde. (Die grundlegenden Programmstrukturen wurden an der KfA Jülich entwickelt†.)

Die Hauptaufgabe des Programms besteht in der Fouriertransformation der Kanzakikräfte und der Kopplungskonstanten von Nb nach den Gleichungen (2.10.) und (2.12.). Daraus folgt die Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes (2.11.).
Die aktuellen Gitterverschiebungen in der unmittelbaren Umgebung des Defektes werden über die Gittersumme (2.8.) mit Hilfe der bekannten Gittergreensfunktion bestimmt.

Eine detaillierte Beschreibung des Programmablaufs findet sich bei HAUBOLD(1974) und DOSCH(1980).

---

† Ich danke Prof. W. Schilling und H.G. Haubold für die Überlassung des Programms.

4. Diffuse Neutronenstreuung mittels Dreiachsspektrometrie

4.1. Grundlagen

Im folgenden sollen die wichtigsten Aspekte der Dreiachsspektrometrie diskutiert werden.

In Fig.4-1 ist der Strahlengang an einem Dreiachs-Instrument (TAS) schematisch dargestellt:

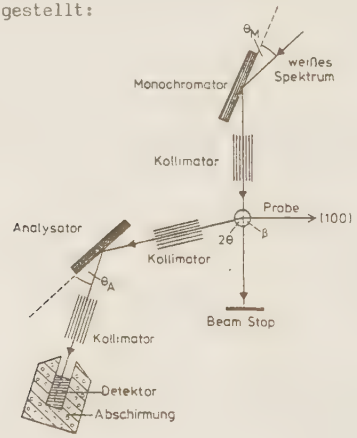

Fig.4-1 Strahlengang in einem Dreiachs-Experiment

Die Wellenvektoren $\underline{k}(i)$ und $\underline{k}(f)$ des Neutrons vor und nach dem Streuprozeß werden durch Braggreflexion an einem Einkristall (Monochromator und Analysator) festgelegt. Die Beträge der Wellenvektoren sind über die Bragg-Gleichung mit dem Streuwinkel $2\theta_{M,A}$ am Monochromator/Analysator verknüpft

$$2\,\underline{k}(i,f)\cdot\sin\theta_{M,A} = \underline{G}_{hkl} \qquad (4.1.)$$

Im Koordinatensystem der Probe wird die Richtung von $\underline{k}(i)$ durch den Winkel β zwischen einer ausgezeichneten Kristallachse und der Einfallsrichtung von $\underline{k}(i)$ bestimmt (Fig.4-1). Die Richtung von $\underline{k}(f)$ folgt dann aus dem Streuwinkel θ.

Konventionellerweise gibt man in der Neutronenstreuung anstelle der Impuls- und Energieänderung des Neutrons beim Streuprozeß die entsprechenden auf die Probe übertragenen Größen an . Dies sind

$$\underline{Q} = (\underline{k}(i) - \underline{k}(f))\hbar \quad \text{("Streuvektor")} \tag{4.2.}$$

$$\omega = \hbar/2m\,(k(i)^2 - k(f)^2) \tag{4.3.}$$

4.2. Auflösungsfunktion

Die Auflösung (Transmission) des Dreiachs-Instruments wird durch die endlichen Strahldivergenzen $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \gamma_1, \gamma_2$ und durch die Mosaikspreads η_M, η_A des Monochromator- und Analysatorkristalls vorgegeben. Die resultierende Transmissionsfunktion $R(\underline{Q}-\underline{Q}_o, \omega-\omega_o)$ um den nominellen Punkt im 4-dimensionalen $(\underline{Q}-\omega)$-Raum haben COOPER und NATHANS(1967) abgeleitet; man findet ein Ellipsoid, dessen Größe und Lage im $\Delta\underline{Q}-\Delta\omega$-Raum durch die instrumentellen Parameter und die aktuelle Streugeometrie gegeben sind. Aus dem in Fig.4-1 gezeigten und im Experiment realisierten Strahlengang lassen sich durch elementare Überlegungen bereits qualitativ die Projektionen von $R(\underline{Q}-\underline{Q}_o, \omega-\omega_o)$ auf die $\Delta Q_{||} - \Delta\omega -$ und $\Delta Q_{\perp} - \Delta\omega -$ Ebenen angeben, wie sie in Fig.4-2 gezeigt werden.

Bei Messungen der quasielastischen Neutronenstreuung ist die Energieauflösung des Instruments bei $\omega = 0$ die entscheidende Größe (ΔE_V).

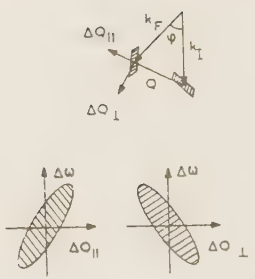

Fig.4-2 Auflösungselement nach DORNER(1982)

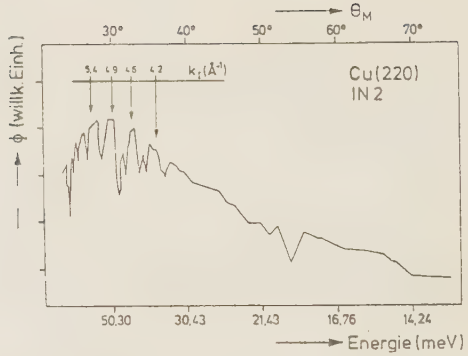

Fig.4-3 Primärspektrum nach Doppelmonochromatorsystem am IN2

Theoretisch ergibt sich ΔE_V aus den von Monochromator und Analysator erzeugten Energiebreiten. Wegen $E_{i,f} \propto k^2(i,f)$ folgt aus (4.1.)

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{M,A} = 2 \cot\theta_{M,A} \cdot \Delta\theta_{M,A} \qquad (4.4.)$$

Für $\Delta\theta_{M,A}$ finden DORNER und COMES(1977) den Wert

$$\Delta\theta_{M,A} = \left(\frac{(\alpha_0\alpha_1)^2 + (\alpha_0\eta_{M,A})^2 + (\alpha_1\eta_{M,A})^2}{\alpha_0^2 + \alpha_1^2 + 4\eta_{M,A}^2} \right) 1/2 \qquad (4.5.)$$

Die experimentelle Bestimmung von ΔE_V geschieht standardgemäß mit Hilfe der Messung der inkohärenten Streuung einer Vanadiumprobe. Da die Selbstdiffusion des Vanadiums keine Rolle spielt, ist die inkohärente Streuung

$$I_{inc}^{(V)} = \sigma_{inc}^{(V)} \cdot \exp(-2M) \cdot \delta(\omega) \qquad (4.6.)$$

Die in einem Energiescan bestimmte Energiebreite ist somit direkt die instrumentelle Energieauflösung†. Wegen des hohen, inkohärenten Streuquerschnitts von Vanadium ($\sigma_{inc}^{(V)}$ = 5,07 bn) kann diese Eichmessung ohne großen Zeitaufwand durchgeführt werden.

Um (insbesonders im Fall von D in Nb) die kohärente, quasielastische Intensität energieintegriert zu messen, muß das "Energiefenster" ΔE_V an die Diffusionsverbreiterung angepaßt werden.
Die Linienbreite kohärenter Neutronenstreuung ist theoretisch noch nicht zufriedenstellend geklärt, sie kann aber nach oben abgeschätzt werden:

Die Platzwechselfrequenzen von Wasserstoff in Niob sind typischerweise bei (STUMP et al(1972))

$$\tau_V^{-1} = 1 \cdot 10^{11} s^{-1} - 1\ 10^{12} s^{-1} \qquad (4.7.)$$

sodaß man für die inkohärente, quasielastische Neutronenstreuung Lorentzkurven mit typischen Linienbreiten von 0 - 1 meV erwartet. Diese Werte stellen nach dem Konvolutionstheorem (siehe Abschn.6.4.) die maximale Linienbreite der kohärenten Streuung dar. Für die zuverlässige Integration einer Lorentzlinie mit einer Halbwertsbreite von 1 meV sollte der Integrationsbereich erfahrungsgemäß nicht kleiner als 3 meV sein:

$$\Delta E_V > 3 \text{ meV} \qquad (4.7.)$$

---

† ΔE_V wird im Laborjargon "Vanadiumbreite" genannt.

Integriert man $d\sigma/d\Omega(\underline{Q})$ über den quasielastischen Bereich, so folgt unter der Annahme, daß sich der Streuquerschnitt innerhalb der Instrumentauflösung nur schwach ändert (DORNER,1972)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{beob.}}(\underline{Q}) = V_I \cdot V_F \frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) \qquad (4.8.)$$

mit $$V_I \cdot V_F = \int R(\underline{Q}-\underline{Q}_o, \omega-\omega_o) d^3\underline{Q}d\omega \quad (\text{"Auflösungsvolumen"}) \qquad (4.9.)$$

4.3. Das Spektrometer IN2 am Hochflußreaktor in Grenoble

Das Dreiachs-Spektrometer IN2 wird mit thermischen Neutronen versorgt und arbeitet nach dem "Tanzboden"-Prinzip (Analysator und Detektor bewegen sich auf Luftkissen).
Der einfallende Strahl wird durch zwei identische Cu-(220)-Mosaikkristalle (Mosaikspread η=10') monochromatisiert. Durch die Verwendung eines Doppelmonochromators reduziert man den schnellen-Neutronen- und den γ-Untergrund mit dem Nachteil an Verlust von Primärintensität durch die Zweifachreflexion. Das Neutronenspektrum nach dem Monochromatorsystem ist in Fig.4-3 dargestellt. Die scharfen Intensitätseinbrüche sind auf Extinktionseffekte zurückzuführen.
Der Neutronenfluß am Probenort ist typischerweise $7 \cdot 10^6$ $cm^{-2}s^{-1}$.
Als Analysator kam pyrolythischer Graphit PG(400) (Mosaikspread η=30') zur Anwendung.
Das Spektrometer ist mit einem ^{3}He-Zähler ausgerüstet, welcher das einfallende Neutron mittels des Einfangprozesses

$$^3He + n \rightarrow {}^3t + p \qquad (4.10.)$$

absorbiert und das dabei freigesetzte Proton nachweist.

Schwankungen in der Primärintensität werden durch einen Monitorzähler, der vor der Probe im Strahlengang montiert ist, kontrolliert.

Die Zählrate des Untergrunds (hervorgerufen durch "Schmutz"-Neutronen in der Reaktorhalle, Zählelektronik etc.) wurde vor jeder Messung getestet: Sie betrug 3 - 4 Impulse/10min.
Dieser niedrige Wert war namentlich bei den extrem intensitätsschwachen NbD_x-Meßreihen (2 bis 3 Impulse/min.) eine notwendige Voraussetzung für zuverlässige Meßergebnisse.

In Tab.4-1 sind alle relevanten instrumentellen Parameter zusammengestellt. Die angegebenen Werte ΔE_V(calc) wurden mittels Gleichung (4.5.) berechnet.

Monochromator	Cu (220)	d=1,2780	η_M=10'
Analysator	PG (400)	d=1,6775	η_A=30'
vertikale Divergenz	2°		
in-pile-Divergenz†	2°		

Nº	k(i) ($Å^{-1}$)	Kollimation	ΔE_V(calc)	ΔE_V(beob)
1	5,4	60'-60'-60'	4,0 meV	3,8 meV
2	4,9	60'-60'-60'	3,0 meV	2,9 meV
3	4,2	40'-30'-30'	1,2 meV	1,2 meV
4	4,6	40'-30'-30'	1,6 meV	-

Tab.4-1 : Instrumentparameter IN2

† Strahldivergenz vor dem Monochromator

4.4. Streugeometrie und prinzipieller Meßablauf

Die diffuse Intensität wurde auf vier Linien ("Scans") im reziproken Raum ausgemessen (Tab.4-2).

Startvektor($1{,}9\,\text{Å}^{-1}$)	$\Delta\underline{Q}$ ($1{,}9\,\text{Å}^{-1}$)	Meßpunkte	Symbol	N°
1,6 2,25 2,25	0,0 0,025 0,025	50		1
3,62 0,425 0,425	0,0 0,025 0,025	50		2
2,3 1,25 1,25	0,05 0,025 0,025	29		3
2,648 1,8615 1,8615	0,025 0,0375 0,0375	27		4

Tab.4-2 Streugeometrie : diffuse Neutronenstreuung

Die Auswahlkriterien waren:

(a) hinreichend großer Abstand des Streuvektors von reziproken Gitterpunkten
(b) Messung in unsymmetrischen Richtungen
(c) möglichst große (im Rahmen der instrumentellen Grenzen) Streuvektorbeträge
(d) Messung in verschiedenen Brillouinzonen

Diese vier Kriterien sind nach den Erfahrungen des Autors wesentlich für die Optimierung der Sensitivität der diffusen Streuung auf die lokale Defektstruktur. Dies wird in Abschn.6.1.2. näher begründet.

Die experimentelle Bestimmung des elastisch-diffusen Streuquerschnitts erfolgte bei allen Messungen in folgenden Schritten:

1. Messung der Zählrate der defekthaltigen Nb-Probe auf den in Tab.4-2 spezifizierten Linien im reziproken Raum.

2. Durchführung der entsprechenden Messung an einer unbeladenen Referenzprobe (Nb(pur)).

3. Experimentelle Bestimmung der integrierten Intensität ausgewählter TA-Phononen an beiden Proben.

Die prinzipiellen Schritte der Datenauswertung waren:

1. Bestimmung der defektinduzierten Streuintensität durch Bildung der Differenz der Zählraten von defekthaltiger und reiner Nb-Probe. (Dies wird in Abschn.4.6. ausführlich erläutert.)

2. Die Volumenkalibrierung und die Konvertierung der kohärenten, diffusen Streuintensität in Absolutwerte erfolgt mittels der bekannten Phononen-Streuintensität (Abschn.4.7.)

4.5. Winkelabhängige Korrekturen

Absorptionskorrektur: Niob absorbiert Neutronen nur sehr gering. Der lineare Absorptionskoeffizient ist (BACON,1975)

$$\mu_{abs} = 0{,}034\ cm^{-1} \quad \text{bei} \quad \lambda = 1{,}06\ \text{Å} \quad , \qquad (4.11.)$$

sodaß die verwandten Niobproben (siehe Abschn.5.1.) lediglich 3% der einfallenden Strahlung absorbieren. Die Winkelabhängigkeit des Absorptionsfaktors ist bei Zylindersymmetrie und den realisierten Streuwinkelbereich maximal 18% (Internat. Tables, X-ray Cryst. 2,5.3.5B), also absolut im Bereich von 0,2%, und kann deshalb vernachlässigt werden.

Thermischer Debye-Waller-Faktor: Er ist die einzige, streuwinkelabhängige Korrektur, die an die experimentellen Daten angebracht wurde. Mit der Debye-Temperatur von Niob (285K nach SHARP,1969) ist in Hochtemperaturnäherung

$$\langle v_{th}^2 \rangle / T = 1{,}95\ 10^{-3}\ \text{Å}^2/K \quad . \qquad (4.12.)$$

Der Einfluß der interstitiellen Defekte auf das mittlere thermische Auslenkungsquadrat des Wirtsgitters braucht nicht berücksichtigt werden, da wir es mit so kleinen Defektkonzentrationen zu tun haben (ca.lat%), bei denen diese Effekte noch keine Rolle spielen.

4.6. Streuuntergrund

Aufgrund des bei $\omega = 0$ gesetzten Energiefensters ΔE_V spielen i.a. nur elastische Streubeiträge des Untergrundes eine Rolle.
Hierzu tragen die inkohärente Streuung der Niobmatrix (S_{inc}^{Nb}) und des eingebrachten Defektes (S_{inc}^{Def}) bei:

$$S_{inc}^{Nb} = \frac{\sigma_{inc}^{Nb}}{4\pi} \cdot \exp(-Q^2 \langle v_{th}^2 \rangle) \qquad (4.13.)$$

$$S_{inc}^{Def} = \frac{\sigma_{inc}^{Def}}{4\pi} \cdot \exp(-Q^2 \langle v_{loc}^2 \rangle) \cdot c \qquad (4.14.)$$

Nach BACON(1975) ist

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{inc}^{Nb} &= 0{,}27 \\ \sigma_{inc}^{D} &= 2{,}01 \\ \sigma_{inc}^{N} &= 0{,}30 \end{aligned}\right\} \cdot 10^{-24}\ cm^2 \qquad 4.15.)$$

Man erwartet also einen flachen, isotropen (nur von Q abhängigen) Streuuntergrund, welcher unabhängig von der Kristallstruktur ist.
Die inkohärente Streuung von Niob kann somit völlig problemlos mit Hilfe eines defektfreien Referenzkristalls bestimmt werden.
Die inkohärente Streuintensität des Defektes kann nicht isoliert gemessen werden und muß daher rechnerisch abgezogen werden. Im Vergleich zum inkohärenten Streuuntergrund von Niob ist dies jedoch nur eine kleine Korrektur, denn unter Vernachläßigung des thermischen DWF's folgt aus (4.13.) und (4.14.) mit $c \approx 1$ at% :

$$\frac{S_{inc}^{Def}}{S_{inc}^{Nb}} = \begin{cases} \approx 7{,}5\% & \text{D in Nb} \\ \approx 1{,}0\% & \text{N in Nb} \\ \approx 8{,}5\% & \text{ND in Nb} \end{cases} \qquad (4.16.)$$

Die Experimente zur Bestimmung des Streuquerschnitts der diffusen Neutronenstreuung wurden mit den Instrumentparametern N° 1/Tab.4-1 durchgeführt. Das große Energiefenster ΔE_V erhöht die Gefahr, daß auch inelastische Streuprozesse (von TA-Phononen geringer Energie) mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit vom Dreiachsspektrometer transmittiert werden.
Dies tritt beispielsweise auf dem Scan 1/Tab4-2 auf, wo das TA-(ξ00)-Phonon bei ξ=0,4 (E=9,85 meV) für die Intensitätszunahme bei $\underline{Q}$=(1,6;3,0;3,0) verantwortlich ist (Fig.4-3b).

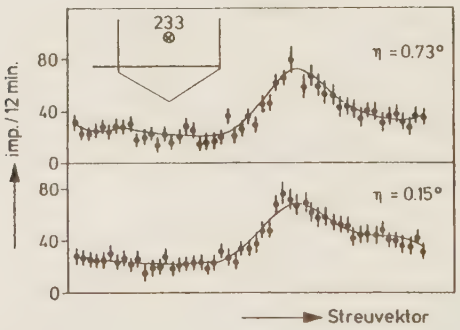

Fig.4-3 Streuuntergrund von reinem Nb:
(a) oben: Nb(pur) II/Tab.5-1
(b) unten:Nb(pur) I/Tab.5-1

Der Streuuntergrund in Fig.4-3b wurde an der Nb-Probe I (Tab.5-1) mit dem Mosaikspread η=0,15° beobachtet. Diese möglichen inelastischen "Kontaminationen" durch energetisch tiefliegende TA-Phononen müssen durch eine

sorgfältige Referenzmessung an einem defektfreien Nb-Kristall eliminiert werden. Da nun TA-Phononen (im Gegensatz zu LA-Phononen) prinzipiell sensitiv auf die Mosaikverkippung des Kristalls sind, ist der Vergleich zweier verschiedener Kristalle zunächst problematisch. Um zu klären, inwieweit der Mosaikspread der Probe im Zwischenreflexbereich die Streubeiträge von TA-Phononen beeinflußt, wurde die Untergrundmessung auf Scan 1 mit der Nb-Probe II (Tab.5-1) (Mosaikspread η=0,73°) wiederholt (Fig.4-3a).
Der Vergleich mit Fig.4-3b zeigt, daß beide Einkristalle praktisch den gleichen Streuuntergrund liefern. (Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse eines Spline-Fits und werden weiter unten erklärt.).
Da die Mosaikverkippungen von defekthaltiger Probe und Referenzprobe in den eigentlichen Experimenten maximal um 0,07° voneinander abwichen, können die gemessenen Untergrundstreubeiträge als verläßlich angesehen werden.

Aus meßtechnischen Gründen (begrenzte Meßzeit) konnten die Referenz-Messungen nicht mit demselben Zeitaufwand durchgeführt werden, wie die entsprechenden Messungen an den defekthaltigen Proben. Der gemessene Streuuntergrund wurde deshalb mit Hilfe eines Spline-Fit-Programms[†] geglättet (durchgezogene Linien in Fig.4-3a,b), bevor er auf die Meßzeit der Defektmessungen kalibriert wurde.

[†]Programm VAC03.F4 Harwell Library am Institut Laue Langevin (Grenoble)

4.7. Absoluteichung

Zwischen der gesuchten Größe $d\sigma/d\Omega^*(\underline{Q})$ (3.22.) und der experimentell gefundenen Zählrate $I_{ZRS}(\underline{Q})$ besteht der Zusammenhang

$$I_{ZRS}(\underline{Q}) = (I_o \cdot \delta V \cdot \delta t) \cdot (V_I V_F) \cdot c \cdot (n_v b^2 \cdot \exp(-2M)) \cdot \frac{d\sigma^*}{d\Omega}(\underline{Q}) \qquad (4.17.)$$

I_o ist die Neutronen-Primärintensität am Probenort, δV das effektive Probenvolumen und δt die Meßzeit.
Die experimentelle Bestimmung von $I_o \delta V$ bereitet erfahrungsgemäß Schwierigkeiten:
Im Fall der Neutronenstreuung löst man dieses Problem üblicherweise durch die Messung der inkohärenten Streuintensität eines Vanadium-Standards (siehe z.B. BURKEL,1982). Wegen des hohen inkohärenten Streuquerschnitts (σ^V_{inc} =5,07bn) und des hohen Absorptionsquerschnitts (σ^V_{abs} =2,8bn) von Vanadium ist dieses Verfahren mit vielen Unsicherheiten (Absorptionskorrekturen, Mehrfachstreuung, etc.) behaftet. Auch die Korrektur auf die verschiedenen Probengeometrien ist ein nichttriviales Problem.

Man kann diese Schwierigkeiten auf einfache Weise umgehen, wenn man zur Absoluteichung die beobachteten, diffusen Streuintensitäten auf die Phononenintensitäten derselben Probe bezieht.
Um das Auflösungsvolumen $V_I V_F$ (4.9.) zu eliminieren, hat man lediglich die defektinduzierte, diffuse Intensität $I_{ZRS}(\underline{Q}^*)$ an der (beliebigen) Stelle $\underline{Q}^*$ und die Phonon-Intensität $I^j_{ph}(\underline{Q};\omega)$ mittels eines Konstant-$\underline{Q}$-Scans über die Auflösungsfunktion zu integrieren (DORNER,1971; Fig.4-4).

Die Intensität des Phonons des Zweiges j und des Wellenvektors $\underline{q}$ ist bekannt:

$$I^{j}_{ph}(\underline{Q}',\omega) = (I_0 \cdot \varepsilon V \cdot \delta t)\cdot(V_I V_F)\cdot(n_v b^2 \cdot \exp(-2M')|G_j(\underline{Q}',\underline{q})|^2 \cdot$$
$$\cdot F_j(\omega,\omega_j,T) \qquad (4.18.)$$

mit $$G_j(\underline{Q}',\underline{q}) = \frac{b}{\sqrt{M}} \sum_s (\underline{Q}' \cdot \underline{\sigma}^j_s)\cdot\exp(i\underline{Q}' \cdot \underline{l}_s) \qquad (4.19.)$$

und $$F_j(\omega,\omega_j,T) = \frac{\omega}{1-\exp(-h\omega/kT)} \cdot \frac{\delta(\omega \pm \omega_j)}{\omega^2 j} \qquad (4.20.)$$

$\underline{\sigma}^j_s$ ist der normierte Eigenvektor des Zweiges j und $\underline{l}_s$ der Ortsvektor des Atoms s in der Einheitszelle.

Im Experiment wurden, wie in Tab.4-3 angegeben, je 3 TA-(0ξξ)-Phononen in der (200)- und (400)-Brillouinzone gemessen.
In Fig.4-5 ist die Streugeometrie für die Phonon-Messungen dargestellt.

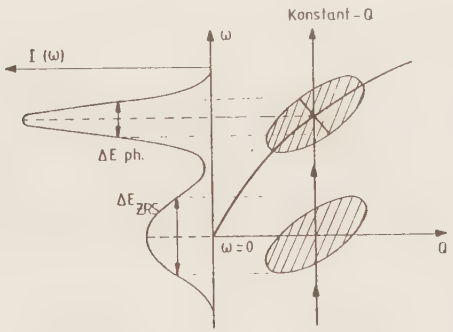

Fig.4-4 Konstant-$\underline{Q}$-Scans zur Elimination des Auflösungsvolumens

$\underline{q}$ (2π/a)	ω (THz)
(0 -0,2 -0,2)	1,85 [ω_1]
(0, -0,25 -0,25)	2,48 [ω_2]
(0, -0,3 -0,3)	3,18 [ω_3]

Tab.4-3 TA-Phononen

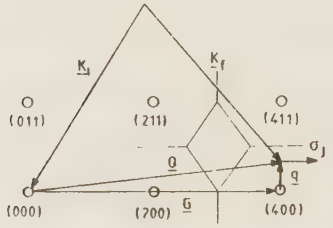

Fig.4-5 Streugeometrie für die Messung von TA-Phononen

Die experimentell bestimmten Phononen-Intensitäten wurden mit einem Iterationsverfahren selbstkonsistent gemacht:
Nach Gleichung(4.18-20.) gilt für das Verhältnis zweier Phononen $I_{ph}(\underline{Q}_i,\omega_j)$ und $I_{ph}(\underline{Q}_k,\omega_l)$:

$$\beta_{ijkl} = \frac{\omega_i}{\omega_j} \cdot \frac{n(\omega_j)+1}{n(\omega_l)+1} \cdot (\underline{Q}_i/\underline{Q}_k)^2 \cdot \exp(2M_k-2M_i) \qquad (4.21.)$$

$n(\omega)$ = "Bose-Einstein-Faktor"

Wenn i,k die Werte 1,....,p und j,l die Werte 1,.....,q annehmen, dann folgt

$$I_{ph}(\underline{Q}_i,\omega_j) = 1/pq \sum_k \sum_l \beta_{ijkl}\, I_{ph}(\underline{Q}_k,\omega_l) \qquad (4.22.)$$

Gl.(4.22) legt ein einfaches Iterationsverfahren nahe, mit dem der Satz der exp. bestimmten Intensitäten schrittweise selbstkonsistent gemacht werden kann . In Tab.4-4 sind die Ergebnisse für die an $NbD_{0.017}$ gemessenen Phononen (I_{exp}) nach dem 20. Iterationsschritt (I_{20}) angegeben. In $\{I_{20}\}$ haben jetzt alle Intensitäten diesselbe Güte und können gleichwertig zur Absoluteichung verwandt werden. Das Iterationsverfahren liefert gleichzeitig den Fehlerbalken der Phononen-Messungen:
Wir erhielten bei allen Messungen einen relativen Fehler von 3% bis 5%.

	BZ (200)			BZ (400)		
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3
I_{exp}	118,29	63,90	44,30	387,50	293,50	129,50
I_{20}	117,22	68,70	44,12	358,45	210,18	124,97

Tab.4-4 Iterationsverfahren an $NbD_{0.017}$ -Phononen

Als Beispiel für Rohdaten von Konstant-$\underline{Q}$-Scans werden in Fig.4-6 Meßergebnisse von $NbD_{0,0170}$ gezeigt:

(a) Konstant-$\underline{Q}$-Scan der elastisch-diffusen Streuung bei $\underline{Q}$ = (3,62;0,95;0,95)

(b) Konstant-$\underline{Q}$-Scan des TA-(0ξξ)-Phonons in der (400)-Brillouinzone bei ξ = -0,25

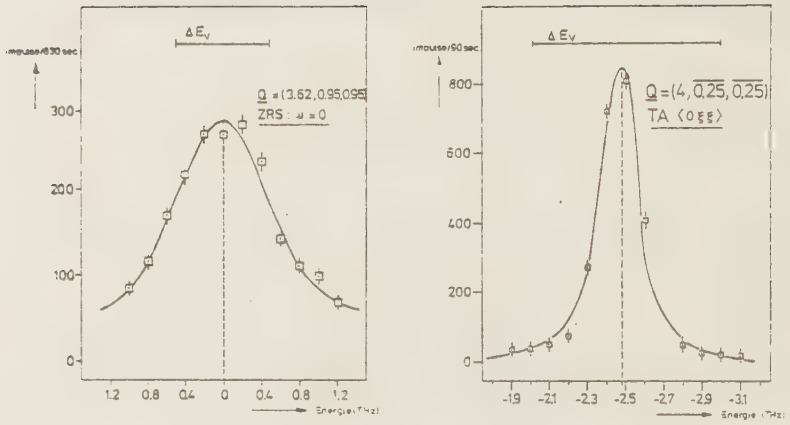

Fig.4-6 Rohdaten von Konstant-$\underline{Q}$-Scans in $NbD_{0,0170}$

5. Probenpräparation

Die Niob-Einkristalle (Material Research) wurden mittels Funkenerosion in Zylinderform gebracht (Länge L = 50mm, Durchmesser D = 10mm) und anschließend unter Ultrahochvakuumbedingungen 2-3 Tage bei 2400K von den interstitiellen Verunreinigungen Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff gereinigt.

Die Deuteriumbeladung erfolgte in einer Hochvakuumbeladungsanlage bei 900K. Die gewünschte Deuteriumkonzentration von 1,6 at% wurde anhand des Beladungsdruckes voreingestellt. Die eigentliche Konzentrationsbestimmung erfolgte gravimetrisch durch Wägung der Probe vor und nach der Beladung, was

$$c_D = 0{,}0170 \qquad (5.1.)$$

ergab.
Einen erheblich höheren, technischen Aufwand erfordert die Stickstoffbeladung, da die Stickstoff-Defekte selbst für sehr kleine Konzentrationen nur bei hohen Temperaturen (T > 1400K) als unkorrelierte Einzeldefekte (α-Phase) vorliegen (GEBHARD et al,1964).
Die Niob-Probe wurde in einer Ultrahochvakuumanlage bei ca. 1900K in der α-Phase mit Stickstoff beladen und anschließend durch Anblasen mit expandierendem Helium auf Zimmertemperatur abgeschreckt.
Da die Sprungrate von N in Nb unterhalb 500K extrem gering ist (FROMM et al,1976)

$$\tau^{-1} = 10^{-4}\ s^{-1} \quad , \qquad (5.2.)$$

gelingt es mit diesem Verfahren, die α-Phase einzufrieren.
Die Stickstoffkonzentration ergab sich (gravimetrisch) zu

$$c_N = 0{,}0143 \quad . \qquad (5.3.)$$

Die Deuteriumbeladung des $NbN_{0.0143}$-Einkristalls wurde aus den gleichen Gründen wie oben ebenfalls in einem Abschreckexperiment durchgeführt. Die Beladungstemperatur war hier 1500K. Die gewünschte Deuteriumkonzentration wurde wieder anhand des Gleichgewichtsdruckes voreingestellt. Die anschließende Gewichtsmessung ergab

$$c_D = 0{,}0110 \qquad (5.4.)$$

In Tab.5-1 sind der Mosaikspread und die Defektkonzentrationen der in den Neutronenstreuexperimenten verwandten Nb-Proben zusammengestellt. (Der Mosaikspread der Kristalle wurde am Neutronen-Diffraktometer D13c in Grenoble gemessen).

		η
I	Nb (pur)	$0{,}15^{o}$
II	Nb (pur)	$0{,}73^{o}$
III	$NbD_{0.0170}$	$0{,}20^{o}$
IV	$NbN_{0.0143}$	$0{,}20^{o}$
V	$NbN_{0.0143}D_{0.0110}$	$0{,}20^{o}$

Tab.5-1 Niob-Proben

6. Diffuse Neutronenstreuung am System $NbD_{0.0170}$

6.1. Relevante Eigenschaften von D in Nb

Die Frage nach der Platzbesetzung wurde mit einer Reihe unterschiedlicher Meßmethoden untersucht:
SOMENKOV et al(1967) finden aus der Neutronen-Struktur-Analyse von $NbD_{0.97}$ (ß-Phase; langreichweitige Ordnung der D-Defekte) die Tetraederlücken als bevorzugten Zwischengitterplatz.
Zum selben Ergebnis kommt CARSTANJEN(1972) mit Channelingexperimenten.
Eine mögliche, partielle Besetzung von Zwischengitterplätzen niedrigerer Symmetrie (wie Triangularlagen) wird in diesen Arbeiten nicht ausreichend diskutiert.
Dies wurde von BURKEL und BEHR(1982) unternommen: die mittels Neutronenstreuung beobachteten Braggintensitäten (I_{obs}) an NbD_x-Einkristallen wurden konzentrationsabhängig mit berechneten Str ukturfaktoren (I_{calc}) verglichen. Als mögliche Plätze für das gelöste Deuterium werden die Tetraederlage, Triangularlage und Oktaederlage diskutiert. Der R-Faktor

$$R := \frac{\sum\{|I_{obs}| - |I_{calc}|\}}{\sum|I_{obs}|} \qquad (6.1.)$$

für diese drei Defektlagen ist in Fig.6-0 als Funktion der Defektkonzentration dargestellt. (Die gestrichelte Linie wird anschließend diskutiert.). Danach ist die Oktaederlage eindeutig auszuschließen.
Zwischen der Tetraederlage und der Triangularlage ist jedoch keine Entscheidung möglich.

STEWARD(1975) macht mit Recht darauf aufmerksam, daß Mehrdeutigkeiten in der Platzbestimmung (STONEHAM,1972) nicht nur durch Unzulänglichkeiten in den Meßmethoden erklärbar sein könnten, sondern möglicherweise eine inhärente Eigenschaft des betrachteten Systems sind.
Wir haben unter diesem Gesichtspunkt die Strukturdaten von BURKEL und BEHR reanalysiert, indem wir eine gemischte Aufenthaltswahrscheinlich-

keit auf Tetraederlagen (ρ_{tet}) und Triangularlagen (ρ_{tri}) angenommen haben:

$$\rho_{tot} = \alpha \cdot \rho_{tet} + (1 - \alpha) \cdot \rho_{tri} \qquad (6.2.)$$

$$0 < \alpha < 1$$

Der beste Fit mit den beobachteten Intensitäten (im Konzentrationsbereich c=0,2 - 0,5) wird erreicht, wenn man annimmt, daß D in Nb (bei 480K) auf beide Lagen gleichverteilt ist ($\alpha = 0,5$). Dies ist in Fig.6-0 durch die gestrichelte Linie dargestellt.
Das Ansteigen das R-Faktors für dieses Modell ab c=0,5 könnte auf einsetzende Ordnungsfluktuationen des Deuteriums, die hier beobachtet wurden (BURKEL et al,1983), zurückzuführen sein, oder auf eine prinzipielle Konzentrationsabhängigkeit von α. Dies wird Abschn.6.3. noch weiter erörtert werden.

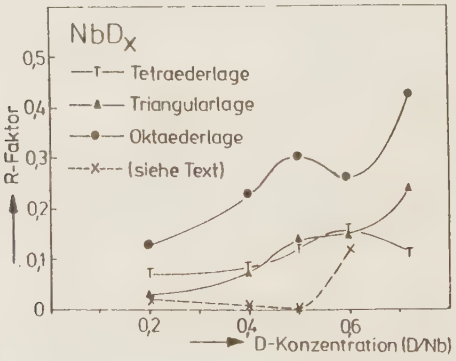

Fig.6-0 R-Faktor (siehe Text)

Aufgrund der nichtkubischen Symmetrie der Zwischengitterplätze in bcc-Gittern erwartet man in einem Huangstreuexperiment einen endlichen Beitrag des $\Delta P_{\mu\nu}$ -Tensors, da (A-B) von Null verschieden ist (Tab.2-1). Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch (METZGER et al,1976), daß $\Delta P_{\mu\nu}$ im Rahmen der Meßgenauigkeit verschwindet :

$$\Delta P_{\mu\nu} = 0 \quad \leftrightarrow \quad (A - B) = 0 \quad , \qquad (6.3.)$$

das langreichweitige , statische Verschiebungsfeld demnach kubische Symmetrie besitzt.

Mit diesem experimentellen Befund wurde zum einen das Fehlen eines Snoek-Effektes im System NbH_x (BUCHHOLZ,1973) erklärbar, zum anderen mußte der Widerspruch zwischen der Symmetrie der Defektlage (Tetraederlage) und der langreichweitigen Verschiebungen dadurch behoben werden, daß man die Kanzakikräfte auf die 1. und 2. Schale (ψ_1 und ψ_2) ausdehnte (Fig.6-1).

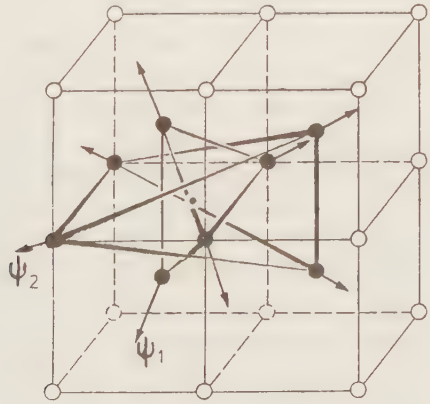

Fig.6-1 Kanzakikraft-Modell für D in Nb

Wählt man die Beträge der Kräfte zu

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 1.00\ \text{eV}\mathring{\text{A}}^{-1} \\ \psi_2 &= 0.23\ \text{eV}\mathring{\text{A}}^{-1} \end{aligned} \quad , \tag{6.4.}$$

dann wird (A - B) = 0 und

$$\text{Sp}P_{\mu\nu} = 10\ \text{eV} \tag{6.5.}$$

Dieser Wert für die Spur des Kraftdipol-Tensors wurde von mehreren Autoren im Bereich kleiner Wasserstoffkonzentrationen gefunden (PFEIFFER et al, 1977; METZGER et al,1976; BURKEL,1982).

Uns sind zwei experimentelle Arbeiten bekannt, die sich damit beschäftigen, inwieweit das Kraftfeld aus Gleichung (6.4.) fähig ist, auch die lokale Defektstruktur zu beschreiben:

(a) BAUER et al(1975) vergleichen die experimentell beobachteten Intensitäten aus kohärenter Neutronenstreuung mit Modellrechnungen.
Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die Meßergebnisse besser mit dem 2-Kraftmodell (6.4.) beschrieben werden können, als mit Kraftmodellen, welche nur radiale Kräfte auf die 1. Schale annehmen.
Die Messungen wurden in der 1. Brillouinzone in den drei hochsymmetrischen Richtungen (100), (011) und (111) durchgeführt. Eine mögliche Kritik an der Schlußfolge der Autoren könnte deshalb darauf abheben, daß die Streuintensität für $\underline{Q} \to 0$ wegen

$$\lim_{Q \to 0} \tilde{\underline{\psi}} = i\underline{\underline{P}}\underline{Q} \tag{6.6.}$$

nur auf das Dipolmoment der Kräfte sensitiv ist. Hinzu kommt, daß die diffuse Intensität in den symmetrischen Richtungen durch den kubischen Anteil des Kraftdipol-Tensors dominiert wird ("radiale Streuung").

(b) Von DOSCH(1980) wurde deshalb die Röntgen-"Zwischenreflex"-Streuung am System $NbD_{0.037}$ (480K) für große $\underline{Q}$-Vektoren in niedrigsymmetrischen Richtungen gemessen. In Fig.6-2 ist ein der Teil der Ergebnisse zusammen mit Modellrechnungen für die Tetraederlage und Oktaederlage gezeigt.

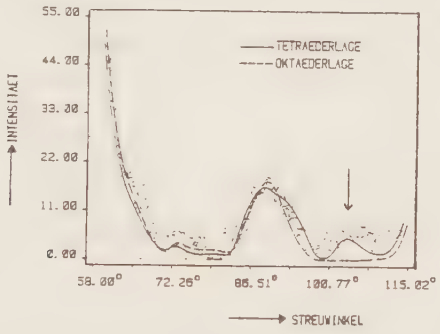

Fig.6-2 Ergebnisse aus Röntgenzwischenreflexstreuung an $NbD_{0.037}$ nach DOSCH(1980)

Beide Kurven können die experimentellen Werte zufriedenstellend wiedergeben. Lediglich die bessere Übereinstimmung des Tetraederplatz-Modells mit dem Experiment an der mit einem Pfeil (↓) gekennzeichneten Stelle spricht für diese Defektlage.
Dies zeigt, daß diese Röntgenmessungen trotz der gewählten Streugeometrie nur schwach von der lokalen Defektstruktur abhängen. Die Ursache hierfür ist, daß man in einem Röntgen-Experiment keine Streuwelle vom Defekt selbst mißt ($f_D = 0$), sodaß die Streuamplitude vom Ursprung des Verschiebungsfeldes fehlt. Gerade die Interferenz dieser Amplitude mit der Streuwelle der lokalen, verzerrten Nb-Umgebung ist extrem empfindlich auf die lokale Defektstruktur (siehe Abschn.3.5.).

Die Kombination der Forderungen an die Streugeometrie (hohe, niedrigsymmetrische Q-Werte im Zwischenreflexbereich) mit der kohärenten Neutronenstreuung, wo $b_D \neq 0$ ist, sollte die geeignete Untersuchungsmethode sein, um die Frage nach der lokalen Defektstruktur von D in Nb zu klären.

Diese Experimente werden im folgenden Abschnitt besprochen.

6.2. Meßergebnisse bei 300K und erste Diskussion

Die diffuse Streuung des $NbD_{0.0170}$-Einkristalls und des Nb-Referenzkristalls (I/Tab.5-1) wurde mit den Instrumentsparametern N°1/Tab.4-1 auf den in Tab.4-2 spezifizierten Linien im reziproken Raum gemessen. Die Rohdaten (eine Auswahl ist in Fig.6-3 gezeigt) machen den experimentellen Vorteil dieser Meßmethode gegenüber der diffusen Röntgenstreuung deutlich:
Wir erreichen ein Signal-zu-Untergrund-Verhältnis von durchschnittlich 1,5:1, (dieses Verhältnis war bei den Röntgenmessungen bei 1:10 !) was eine wichtige Voraussetzung für die zuverlässige Bestimmung solch intensitätsschwacher Streubeiträge ist.

Den Beitrag des interstitiellen Deuteriums zur diffusen Neutronenstreuung findet man durch Bildung der Differenz der Streuintensitäten des $NbD_{0.0170}$- und Nb-Einkristalls. Die rein kohärente Streuung folgt nach Subtraktion der inkohärenten Streuung des Deuteriums und wird nach Korrektur des thermischen DWF's in absolute Einheiten konvertiert.

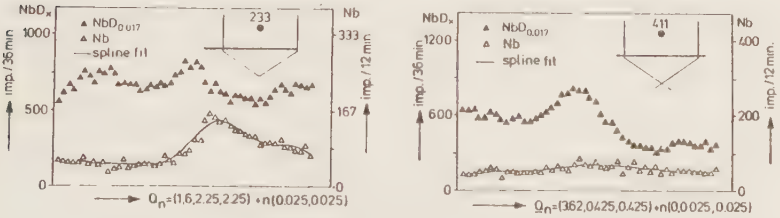

Fig.6-3 Rohdaten: Neutronen-Zwischenreflexstreuung an $NbD_{0.0170}$ (300K)

Die so gewonnenen Meßergebnisse für $d\sigma/d\Omega^*(\underline{Q})$ (3.22.) sind in den Fig.6-4 und Fig.6-5 zusammen mit Modellrechnungen für die Tetraederlage, Oktaederlage und Triangularlage graphisch dargestellt.

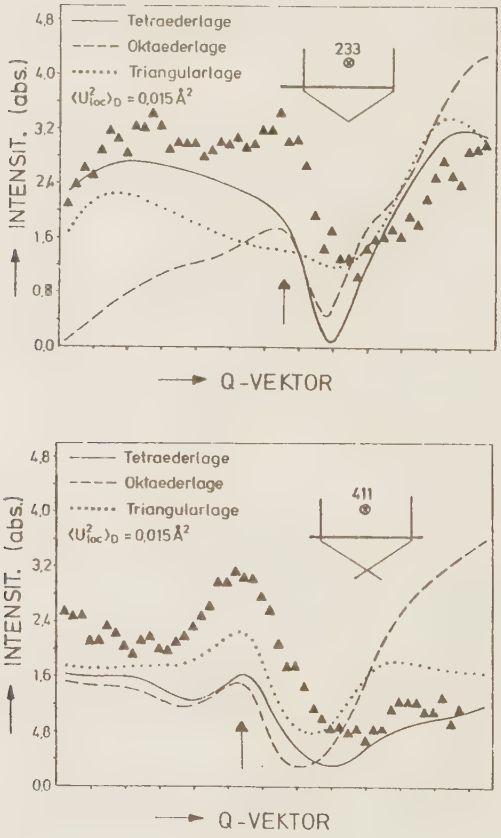

Fig.6-4 Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für verschiedene Defektlagen (a=oben, b=unten)

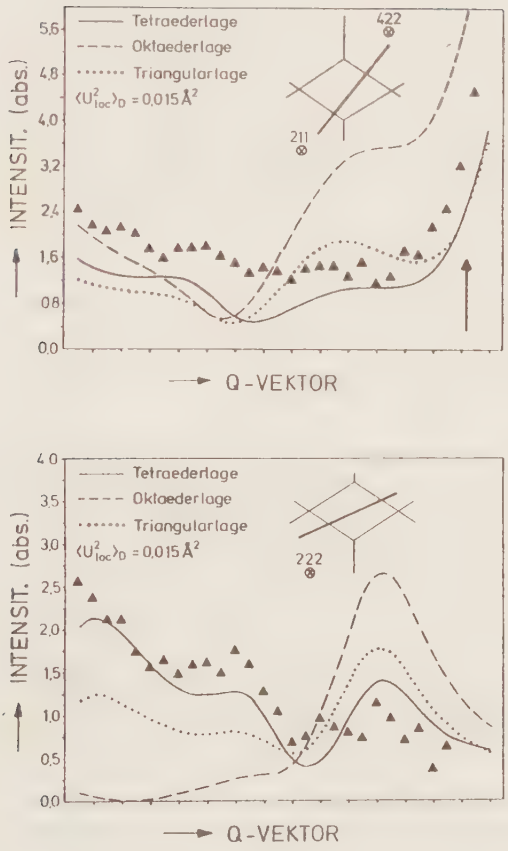

Fig.6-5 Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für verschiedene Defektlagen (a=oben, b=unten)

Die den Rechnungen zugrundeliegenden Kraftmodelle sind in Tab.6-1 zusammengestellt:

Tetraederlage	Oktaederlage	Triangularlage
ψ_1= 1.0 eVÅ^{-1} ψ_2= 0.23eVÅ^{-1}	ψ_1= 1,02 eVÅ^{-1} ψ_2= 0,72 eVÅ^{-1}	ψ_1= 1,00 eVÅ^{-1} ψ_2= 0,50 eVÅ^{-1}
$SpP_{\mu\nu}$ = 10eV A-B = 0eV	$SpP_{\mu\nu}$ = 10eV A-B = 0eV	$SpP_{\mu\nu}$ = 7,5eV A-B = 1,0eV

Tab.6-1 Kanzaki-Kraftmodelle I

Eine zufriedenstellende quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Werten wird mit keinem der hier diskutierten Defektstrukturen erreicht, insbesondere an den mit einem Pfeil (↑) markierten Stellen. Beschränkt man sich lediglich auf die qualitative Reproduktion der Streustrukturen, so liefern die Rechnungen für die Tetraederlage zweifelsfrei die besseren Ergebnisse.
Dies legt die Strategie nahe, die Besetzung von Tetraederlagen anzunehmen und die restlichen Parameter, welche die lokale Defektstruktur bestimmen, in physikalisch sinnvollen Grenzen zu variieren:

(a) Laueamplitude: in den vorgestellten Rechenmodellen wurde die Laueamplitude des Defektes unter Annahme einer lokalen Schwingungsamplitude von

$$\langle v^2_{loc} \rangle = 0{,}015\ \text{Å}^2 \qquad (6.2.)$$

berechnet. Dieser Wert ergibt sich aus der Arbeit von LOTTNER und SCHOBER(1979). Um den Einfluß dieser Streuwelle auf die diffuse Streuung

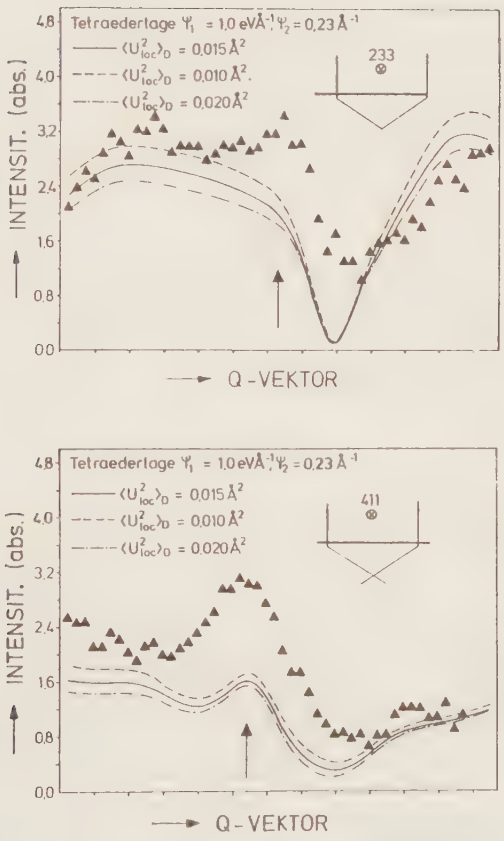

Fig.6-6 Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für Tetraederlage bei unterschiedlichen lokalen Schwingungsamplituden (a=oben, b=unten)

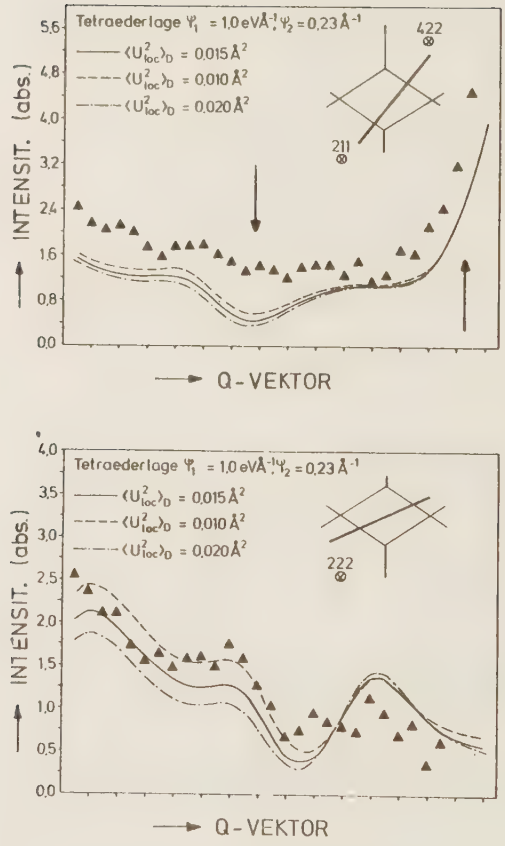

Fig.6-7 Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für Tetraederlage bei unterschiedlichen lokalen Schwingungsamplituden (a=oben, b=unten)

zu testen, lassen wir eine Variation von $\langle v^2_{loc} \rangle$ im Bereich von 0,010 A^2 bis 0,020 A^2 zu (Fig.6-6 und Fig.6-7).

(b) Kanzakikräfte: der zweite freie Parameter ist die Stärke und Struktur des Kanzaki-Kraftfeldes selbst. Eine Möglichkeit, diesen Freiheitsgrad zu nützen, besteht darin, die Kräfte schrittweise auf mehrere Schalen um den Defekt auszudehnen; es soll bis zur 3. Niob-Schale durchgeführt werden (Tab.6-2).

Modell TetI	Modell TetII	Modell TetIII
ψ_1= 1.00 eV$\mathring{A}^{-1}$	ψ_1= 1,00 eV$\mathring{A}^{-1}$	ψ_1= 1,20 eV$\mathring{A}^{-1}$
	ψ_2= 0,23 eV$\mathring{A}^{-1}$	ψ_2= 0,20 eV$\mathring{A}^{-1}$
		ψ_3= -0,035 eV$\mathring{A}^{-1}$

Tab.6-2 Kanzaki-Kraftmodelle II (Tetraederlage)

Mit radialen Kräften nur auf die erste Schale (Modell TetI) erhält man einen Kraftdipol tetragonaler Symmetrie , sodaß dieses Defektmodell den Ergebnissen der Huangstreuung widerspräche. Das Kraftmodell TetIII ist so angepaßt, daß es eine verschwindende Tetragonalität erzeugt. Die Modellrechnungen für diese drei Defektstrukturen sind in Fig.6-8 und Fig.6-9 dargestellt.

Die Inspektion von Fig.6-6,6-7,6-8 und Fig.6-9 verdeutlicht, in welchem Rahmen die theoretischen Kurven bei fester Defektlage durch Anpassung der lokalen Schwingungsamplitude und der Kanzakikräfte variieren können. Die beobachteten Diskrepanzen zwischen den experimentellen und theoretischen Ergebnissen (mit einem Pfeil ↑ gekennzeichnet) können ergo nicht

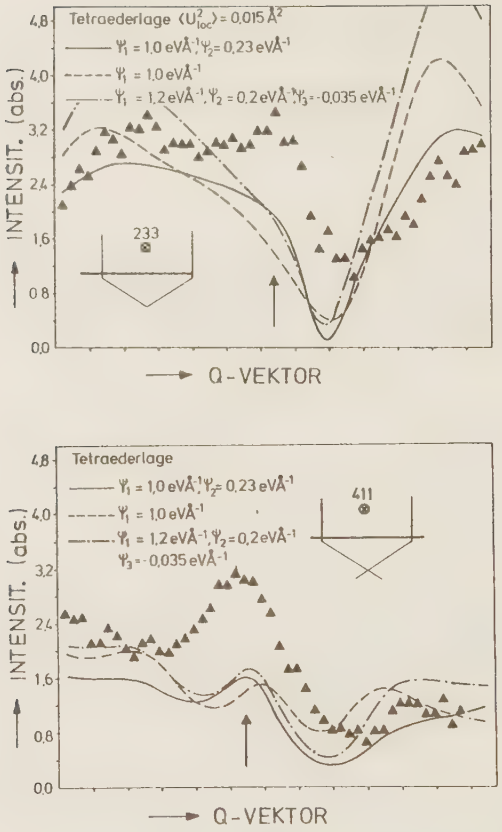

Fig.6-8 Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für Tetraederlage bei unterschiedlichen Kanzakikraft-Modellen (a=oben, b=unten)

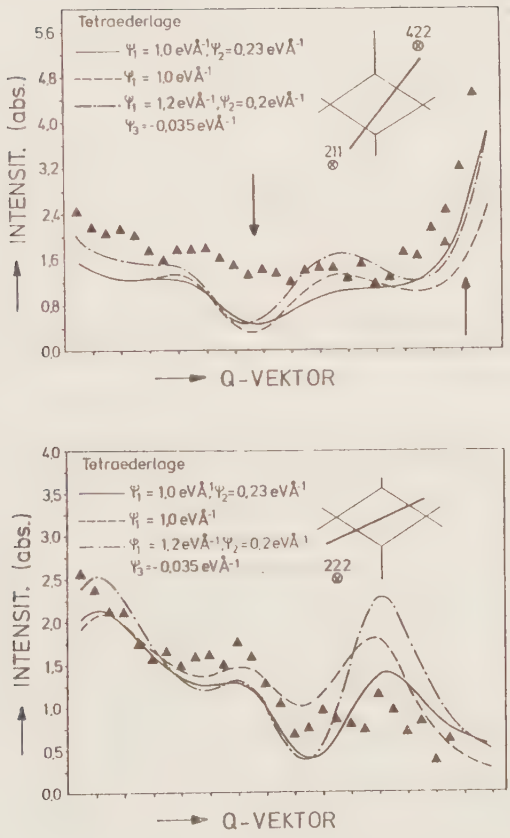

Fig.6-9 Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für Tetraederlage bei unterschiedlichen Kanzakikraft-Modellen (a=oben, b=unten)

mit so einfachen Modellvorstellungen, wie den eben diskutierten, erklärt werden.

6.3. Statische Gitterverzerrungen und korrelierte Diffusion

Wir wollen in diesem Abschnitt ein phänomenologisches Modell zur Defektstruktur von D in Nb vorstellen, in dem eine Verbindung zwischen defektinduzierten Gitterverschiebungen und dem mikroskopischen Sprungmechanismus des Deuteriums hergestellt wird.

Die Theorien für die beiden Phänomene verbindet die gemeinsame Schwierigkeit, ein in sich konsistentes Bild zu liefern. Dies soll im folgenden etwas erläutert werden:

Eine Vielzahl von Experimenten sprechen, wie bereits diskutiert, dafür, daß D in Nb auf Tetraederlücken lokalisiert ist (mit einer möglichen partiellen Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf Triangularlagen). Die kubische Symmetrie der langreichweitigen Gitterverzerrungen stehen dazu in einem offensichtlichen Widerspruch. Im vorhergehenden Abschnitt wurde nun gezeigt, daß sich auch die lokale Gitterverzerrungen nicht mit einer einfachen Besetzung von Tetraederlagen und/oder Triangularlagen erklären lassen.
Eine sehr ähnliche Situation liegt offenbar beim mikroskopischen Diffusionssprung von Wasserstoff (Deuterium) ganz allgemein in den bcc-Übergangsmetallen (V, Nb, Ta) vor (KEHR,1975):
Die Erklärung der Linienbreite der quasielastischen (inkohärenten) Neutronenstreuung schlägt fehl, wenn man annimmt, daß man es mit einfachen Tetraeder-Tetraeder-Sprüngen im Rahmen des Chudley-Elliot-Modells[†] zu tun hat.

[†] keine Korrelation zwischen den Einzelsprüngen
vernachläßigbare Flugphase (im Vergleich zur Verweilphase)

GISSLER et al(1973) haben das Chudley-Elliot-Modell erweitert, indem sie eine endliche Flugphase mitberücksichtigt haben. Andere Autoren (DE GRAAF et al(1972); ROWE et al(1974)) ziehen Sprünge zwischen verschiedenen interstitiellen Plätzen in Betracht. Ein schlüssiges Bild konnte aber auch damit nicht erreicht werden.

Ein entscheidender Schritt im Verständnis der quasielastischen Neutronenstreuung gelang erst kürzlich LOTTNER et al(1978,1979) durch eine Re-Analyse des Problems:

Es wurde die quasielastische Neutronenstreuung an $NbH_{0.02}$, $TaH_{0.13}$ und $VH_{0.07}$ bei drei verschiedenen Temperaturen (293K, 431K, 581K) gemessen und mit verschiedenen theoretischen Modellen, welche alle Sprünge zwischen Tetraederlücken voraussetzen, verglichen.
Ein einheitliches Verständnis der Q- und Temperaturabhängigkeit der q.e. Linienbreite erfordert ein Zwei-Zustands-Modell, dessen Grundzüge kurz dargelegt werden sollen:

(a) Wasserstoff befindet sich in einem mobilen Zustand, der es ihm erlaubt, wiederholte, korrelierte Sprünge über nächste Nachbarplätze mit einer Sprungrate $1/4\tau_1$ auszuführen. Mit einer Rate $1/\tau_e$ zerfällt dieser mobile Zustand in einen zweiten, immobilen und kann schließlich mit einer Rate $1/\tau_t$ wieder in den mobilen Zustand angeregt werden.

(b) Diffusionssprünge sind nur in der mobilen Phase erlaubt.

(c) Die Flugphase wird gegenüber der Verweilphase vernachläßigt.

Aus dem Vergleich mit dem Experiment können die Autoren die Größen τ_e, τ_1 und τ_t bestimmen.
Uns interessieren hier die Verhältnisse τ_e/τ_1 und $\tau_e/(\tau_e+\tau_t)$, welche die Anzahl der Tetraederlagen, die in der mobilen Phase übersprungen werden, und den prozentualen Anteil der mobilen Phase angeben. Die Ergebnisse sind in Tab.6-3 (welche aus LOTTNER et al(1979) entnommen wurde) angegeben.

T	$\frac{\tau_e}{\tau_l}$	$\frac{\tau_e}{\tau_e+\tau_t}$
293K	3,2	0,64
431K	5,5	0,66
581K	6,0	0,64

Tab.6-3 2-Zustands-Modell nach LOTTNER et al(1979)

Bemerkenswert ist, daß der mobile Zustand mit durchschnittlich 65% dominiert und dieser prozentuale Anteil nicht von der Temperatur abhängt, also nicht thermisch aktiviert ist. Der Einfluß der Temperatur spiegelt sich in der Diffusions"länge" im mobilen Zustand wider.
Auch bei Zimmertemperatur spielen nach diesen Ergebnissen solche langreichweitigen, korrelierten Sprünge (über ca. 3 Tetraederlagen) eine Rolle, obwohl die quantitativen Werte bei 293K unsicher sind (KEHR, priv. Mitteilung, 1984).

Das Auftreten von korrelierten Sprüngen ist für das Verständnis der statischen Gitterverzerrungen von entscheidender Bedeutung:
Dies impliziert nämlich, daß der Diffusionssprung zur Zeit t von den im Zeitraum $[t-\tau_{dis}, t]$ erfolgten Sprüngen beeinflußt wird. (Die Zeitkonstante τ_{dis} wird anschließend näher erläutert.). Solche "Gedächtniseffekte" (memory effects) und deren Rolle in den Ratengleichungen wurden von HAUS et al(1978) behandelt, ohne daß jedoch die physikalischen Ursachen hierfür diskutiert werden. Gedächtniseffekte und daraus resultierende Abweichungen vom Chudley-Elliot-Modell können nun insbesondere über Gitterverzerrungen vermittelt werden.
Um diesen Mechanismus genauer zu verstehen, führen wir den Begriff der Dissipationszeit τ_{dis} ein:
Darunter wollen wir diejenige Zeitspanne verstehen, welche das Wirtsgitter benötigt, um die statische Gitterrelaxation um einen besetzten Defektplatz

wieder abzubauen, nachdem der Gitterdefekt diesen Zwischengitterplatz verlassen hat.

Ist die Verweilzeit τ_v des Defektes auf einem Zwischengitterplatz nun vergleichbar mit der Dissipationszeit τ_{dis} ,

$$\tau_v \approx \tau_{dis} \qquad (6.3.)$$

dann erwarten wir, daß noch eine Restrelaxation um einen Zwischengitterplatz vorhanden ist, wenn sich der Defekt mittels einem oder mehrerer Diffusionsprünge bereits von diesem Platz entfernt hat.

Die Gültigkeit der Bedingung (6.3.) im System NbD_x muß im weiteren geklärt werden. Die Schwierigkeit liegt in der Berechnung von τ_{dis}.
Eine erste Abschätzung der Dissipationszeit τ_{dis} gelingt innerhalb der Theorie des kleinen Polarons, welche von HOLSTEIN(1959) für die Bewegung von Leitungselektronen eingeführt wurde. Auf die Details dieser Theorie, insbesondere auf den Begriff der Koinzidenz(-konfiguration), soll hier nicht näher eingegangen werden; eine einführende Darstellung findet sich bei KEHR(1978).
Die Frage nach dem Einfluß von τ_{dis} auf die Diffusion des kleinen Polarons wurde von EMIN(1971) untersucht. Man findet, daß für Zeiten $t >> \tau_{dis}$ die Rücksprung- und Vorwärtssprungrate den gleichen, zeitunabhängigen Wert besitzen (unkorrelierte Sprünge), also

$$t >> \tau_{dis} \quad \rightarrow \quad R_r(t) = R_v(t) = \text{const.} \qquad (6.4.)$$

(R_r = Rücksprungrate, R_v = Vorwärtssprungrate)

Die Berechnung wurde von EMIN für die lineare, 2-atomige Kette durchgeführt. Mit Hilfe der expliziten Ausdrücke für R_r und R_v, deren Ableitung rechenzeitintensiv ist, wird die Bedingung (6.4.) zu

$$\frac{2\,\epsilon}{kT} \cdot \left[\frac{2}{\pi(\Delta\omega/2)t}\right]^{1/2} << 1 \qquad (6.5.)$$

Hier ist ϵ die elastische Energie, die in der Gitterrelaxation deponiert ist und $\Delta\omega/2$ die Bandbreite der Phononen, welche den zeitlichen Abbau der Gitterverzerrungen bestimmen. (Im Fall der 2-atomigen, linearen Kette sind dies die longitudinalen, optischen Phononen (AUSTIN und MOTT,1969; APPEL (1968).).
Gleichung (6.5.) legt die folgende Definition der 1-dimensionalen Dissipationszeit τ_{dis}^{1d} nahe:

$$\tau_{dis}^{1d} := \frac{2}{\pi(\Delta\omega/2)} \cdot (2\epsilon/kT)^2 \qquad (6.6)$$

Der Effekt der Restrelaxationen wird in einem realen, 3-dimensionalen Kristall etwas geringer sein, da hier mehr Dissipationsfreiheitsgrade zur Verfügung stehen. Hier findet man für τ_{dis}^{3d}

$$\tau_{dis}^{3d} := \frac{6}{\pi(\Delta\omega/2)} \cdot (2\epsilon/kT)^{2/3} \qquad (6.7.)$$

Die Definition von τ_{dis}^{3d} kann man sich folgendermaßen veranschaulichen:

Restrelaxationen werden dann eine Rolle spielen, wenn die Differenz ΔE_A zwischen der Aktivierungsenergie für den Koinzidenzzustand mit und ohne Restrelaxation größer ist als die Energie thermisch erzeugter Verzerrungen (=kT/2). ΔE_A ist zeitabhängig:
Nach EMIN(1970) dissipiert die Relaxationsenergie mit dem Zeitgesetz $(\Delta\omega t)^{-3/2}$. Also folgt

$$\Delta E_A(t) \propto -\epsilon\cdot(\Delta\omega t)^{-3/2} \qquad (6.8.)$$

Setzt man

$$\Delta E_A(\tau_{dis}) \propto kT/2 \quad , \tag{6.9.}$$

dann folgt (bis auf konstante Faktoren) Gleichung (6.7.).

Die für das System Niob relevante Bandbreite $\Delta\omega$ ist nicht bekannt. Um τ^{3d}_{dis} nach unten abzuschätzen, setzen wir $\Delta\omega$ gleich der mittleren Phononfrequenz im Niobgitter:

$$\Delta\omega_{Nb} \approx 2 \cdot 10^{12} 1/s \tag{6.10.}$$

Nach WAGNER und HORNER(1974) ist

$$\varepsilon_{NbD} = 169 \text{ meV} \tag{6.11.}$$

Damit folgt aus (6.7.)

$$\tau^{Nb}_{dis} \approx 1 \cdot 10^{-11} \text{ s} \tag{6.12.}$$

Dieser Wert liegt in der Tat im Bereich der inversen Platzwechselfrequenzen (STUMP et al,1969), sodaß die Bedingung (6.3.) für D in Nb offenbar erfüllt ist.

Unsere Aufgabe besteht nun darin, zu zeigen, daß die mit Neutronen - Zwischenreflexstreuung gefundenen Streustrukturen sich mit diesen Restrelaxationen um verlassene Tetraederlagen erklären lassen.

Hierzu entwickeln wir folgendes Modell:

(a) Grundlage unseres Modells ist das LOTTNER'sche 2-Zustandsmodell, wobei wir aber im mobilen Zustand die Flugphase nicht mehr vernachläßigen und so eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit ρ_{tri}^{mob} auf Triangularlagen berücksichtigen.
Effekte der Flugphase auf die Gitterverzerrungen werden nicht berücksichtigt.
(b) Die Gitterrelaxation um einen besetzten Tetraederplatz werden mittels radialer Kräfte auf die Niobatome der 1.Schale (ψ_1) parametrisiert.
Für den Wert von ψ_1 wird 1.0 $eV\mathring{A}^{-1}$ benützt.
(c) In der mobilen Phase werden Diffusionssprünge über 3 Tetraederlagen hinweg zugelassen; über alle hierfür möglichen Diffusionssprünge wird gemittelt.
(d) Die Restrelaxationen um Tetraederlagen, die in der mobilen Phase übersprungen wurden, beschreiben wir phänomenologisch mittels eines zeitlichen, exponentiellen Zerfalls der Größe ψ_1 :

$$\psi_1^*(t) = \psi_1 \exp(-t/\tau_{dis}) \qquad (6.13.)$$

Mit Neutronenstreuung "sehen" wir anschaulich Momentanbilder des Diffusions-Sprunges in der mobilen Phase und einen gewissen prozentualen Anteil von Deuteriumdefekten, welche (in der immobilen Phase) auf Tetraederlücken relaxiert sind.

Demgemäß lautet der Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}^{(2Z)}(\underline{Q}) = \rho^{im}_{tet}\ \frac{d\sigma}{d\Omega}^{im}_{tet}(\underline{Q}) + \rho^{mob}_{tet}\ \frac{d\sigma}{d\Omega}^{mob}_{tet}(\underline{Q}) + \rho^{mob}_{tri}\ \frac{d\sigma}{d\Omega}^{mob}_{tri}(\underline{Q}) \qquad (6.14.)$$

mit ρ^{im}_{tet} Aufenthaltwahrscheinlichkeit von D auf Tetraederlagen in der immobilen Phase

$\rho^{mob}_{tet,tri}$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit von D auf Tetraeder-, Triangularlagen in der mobilen Phase

$\frac{d\sigma}{d\Omega}^{im}_{tet}$ Struktur-Faktor der immobilen Phase

$\frac{d\sigma}{d\Omega}^{mob}_{tet,tri}$ Strukturfaktor der mobilen Phase mit D auf Tetraeder- und Triangularlagen

Klarerweise gilt

$$\rho^{im}_{tet} + \rho^{mob}_{tet} + \rho^{mob}_{tri} = 1 \qquad (6.15.)$$

Die Strukturfaktoren in Gleichung (6.14.) wurden mit den Modellannahmen (a) - (d) und $\tau_r/\tau_{dis} \approx 0.7$ berechnet. Die Ergebnisse der numerischen Rechnungen sind in Fig.6-10,6-11 zusammengestellt.
Die mit einer dicken Strichstärke hervorgehobene Kurve stellt das Endresultat eines Least-Square-Fits des Streuquerschnitts (6.14.) an die experimentellen Werte dar. Die freien Parameter dieses Fitprogramms waren die unbekannten Werte für die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Wegen der Bedingung (6.15.) ist Gleichung (6.14.) nur durch 2 Freiheitsgrade festgelegt (wenn wir die Größe ψ_1 als fix ansehen). Das Least-Square-Fit-Verfahren bestimmt die freien Parameter $\rho^{im,mob}_{tet,tri}$ zu

$$\rho^{im}_{tet} = 0{,}2$$
$$\rho^{mob}_{tet} = \rho^{mob}_{tri} = 0{,}4 \qquad (6.16.)$$

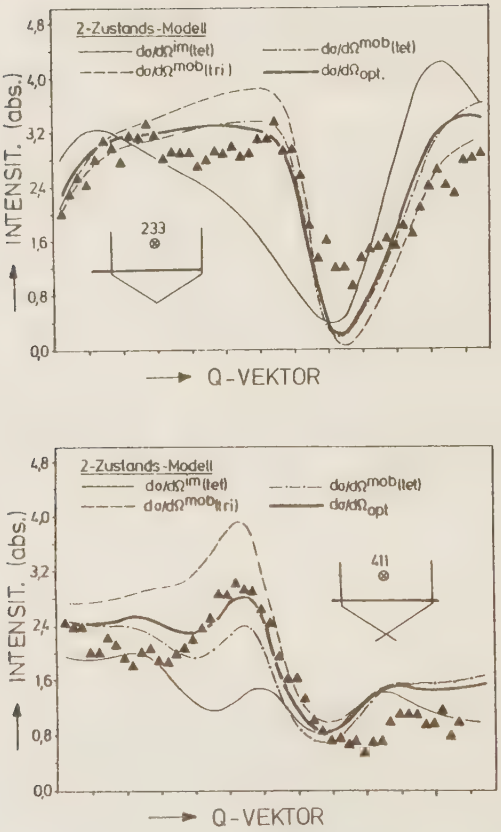

Fig.6-10 Vergleich der experimentellen Werte mit den Ergebnissen aus dem Zwei-Zustands-Modell (a=oben, b=unten)

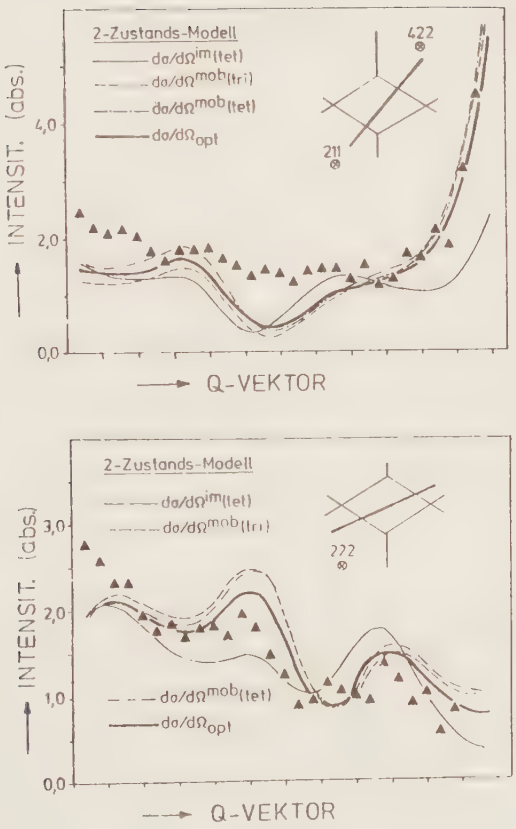

Fig. 6-11 Vergleich der experimentellen Werte mit den Ergebnissen aus dem Zwei-Zustands-Modell (a=oben, b=unten)

Die Inspektion von Fig.6-10 und Fig.6-11 zeigt zweifelsfrei, daß die charakteristischen Streustrukturen durch den Least-Square-Fit ($=d\sigma^{(2Z)}/d\Omega_{opt}$) sowohl quantitativ als auch qualitativ richtig wiedergegeben werden.

Aus dem Ergebnis (6.16.) kann man schließen, daß im System $NbD_{0.017}$ die mobile Phase mit ca. 80% Wahrscheinlichkeit dominiert.
Dieser Wert wird tendenziell durch die Ergebnisse der inkohärenten quasielastischen Neutronenstreuung bestätigt: LOTTNER et al(1979) finden für H in Nb den Wert von 65% (Tab.6-3).

Weiterhin sieht man, daß im (mobilen) Diffusionszustand die Verweilphase (ρ_{tet}^{mob}) und die Flugphase (ρ_{tri}^{mob}) etwa gleich groß sind. Eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40% auf Zwischengitterlagen triangularer Symmetrie ist bemerkenswert gut mit den Strukturdaten aus kohärenter Neutronenstreuung (BURKEL,1982) verträglich. Eine vom Autor durchgeführte Re-Analyse der Rohdaten ergibt hier einen Wert von 50%. (siehe Abschn.6.1.).

Die Gitterverzerrungen von Defekten werden üblicherweise durch die Angabe des Kraftdipol-Tensors $P_{\mu\nu}$ charakterisiert. Die Bestimmung von $P_{\mu\nu}$ im Rahmen des hier vorgestellten 2-Zustands-Modells ist nichttrivial, da die Berechnung von $P_{\mu\nu}$ in der mobilen Phase mit Schwierigkeiten verbunden ist. Die nachfolgende Berechnung von $P_{\mu\nu}$ kann deshalb nur als Abschätzung verstanden werden:

Bei Kanzakikräften auf die 1. Schale der Tetraederlage hat der Kraftdipoltensor die Form (hier x-Tetraederlage) :

$$P_{\mu\nu}^{(x)} = a_0/\sqrt{5}\ \psi_1 \begin{bmatrix} 2 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{bmatrix} =: a_0/\sqrt{5}\ \psi_1 \cdot P_{\mu\nu}^{(x)*} \qquad (6.17.)$$

Für den mobilen Zustand folgt dann wegen (6.13.)

$$P^{mob}_{\mu\nu} \simeq a_o/\sqrt{5} \cdot \psi_1 < \sum_n P^{\alpha(n)*}_{\mu\nu} \exp(-n\tau_r/\tau_{dis}) >_{konf} \qquad (6.18.)$$

mit $\alpha(n) \in \{x,y,z\}$

$\psi_1 = 1{,}0\ eV\overset{o}{A}^{-1}$

$\tau_r/\tau_{dis} = 0{,}7$

$< >_{konf}$ bedeutet hier eine Mittelung über alle möglichen Sprungkonfigurationen.

Eine längere Rechnung bringt

$$P^{mob}_{\mu\nu} \simeq \begin{pmatrix} 3{,}7 & & \\ & 3{,}4 & \\ & & 3{,}1 \end{pmatrix} eV \qquad (6.19.)$$

$$Sp\,(P^{mob}_{\mu\nu}) \simeq 10{,}2\ eV$$
$$|A - B|^{mob} \simeq 0{,}3\ eV \qquad (6.20.)$$

Für den immobilen Zustand erhält man (nach (6.17.))

$$P^{im}_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 2{,}95 & & \\ & 1{,}47 & \\ & & 1{,}47 \end{pmatrix} eV \qquad (6.21.)$$

$$Sp\,(P^{im}_{\mu\nu}) = 7{,}4\ eV$$
$$|A - B|^{im} = 1{,}45\ eV \qquad (6.22.)$$

Zusammen mit den in (6.16.) angegebenen Besetzungszahlen folgt für den mittleren Kraftdipol-Tensor in NbD_x

$$Sp(P_{\mu\nu}) \approx 0,8 \; Sp(P_{\mu\nu}^{mob}) + 0,2 \; Sp(P_{\mu\nu}^{im}) = 10 \text{ eV} \qquad (6.23.)$$

$$|A - B| \approx 0,8 \; |A - B|^{mob} + 0,2 \; |A - B|^{im} = 0,5 \text{ eV} \qquad (6.24.)$$

Die gute Übereinstimmung der Spur von $P_{\mu\nu}$ mit den Ergebnissen der Huang-streuung und der Gitterparameteränderung darf nicht überbewertet werden, da dies im wesentlichen eine Folge des angepaßten Wertes für den Betrag der Kraft auf die Nb-Atome der 1. Schale (6.18.) ist.

Bemerkenswert ist jedoch der Wert der Tetragonalität von

$$t := |A-B|/Sp(P_{\mu\nu}) = 0,05 \quad , \qquad (6.25.)$$

der im Vergleich zur Tetragonalität einer Tetraederlage bei Kräften auf die 1. Schale von t=0,2 (6.17.) um einen Faktor 4 kleiner ist.

Damit könnte das vorgestellte Zwei-Zustands-Modell näherungsweise eine Erklärungsmöglichkeit für die praktisch verschwindende Tetragonalität der langreichweitigen Gitterverschiebungen bieten:
Der (innerhalb der bisherigen Meßgenauigkeit) kubische Kraftdipol-Tensor wäre dann ein Produkt der Restrelaxationen in der mobilen Diffusionsphase des Deuteriums.

In diesem Zusammenhang wollen wir nochmals auf Fig.6-0 zurückkommen: Das Ansteigen des R-Faktors für die gemischte Besetzung auf Tetraeder- und Triangularlagen (---- Linie) ab c = 0,5 läßt sich im Rahmen der

hier entwickelten Vorstellung dahingehend deuten, daß die langreichweitigen Diffusionssprünge bei höheren D-Konzentrationen zunehmend unterdrückt werden (etwa durch Blockingeffekte). Dann würde man andererseits erwarten, daß man bei hohen D-Konzentrationen $c > 0,5$ eine endliche Tetragonalität in einem Huangstreuexperiment nachweisen müßte.
Dies wurde in der Tat von Burkel(1982) gefunden.

Eine naheliegende Konsequenz der bisherigen Argumentation ist eine Temperaturabhängigkeit der diffusen Neutronenstreuung. Wünschenswert wären natürlich Streuexperimente bei tiefen Temperaturen, die jedoch im System NbD_x wegen störender D-Ausscheidungen (bei x=0,017 ab ca. $0\,^{\circ}C$) nicht möglich sind.
Zum Test des Einflusses der Temperatur wurde deshalb ein Teil der 300K-Messungen bei 480K wiederholt. Dies ist in Fig.6-12 dargestellt:
Wir finden Unterschiede zwischen den Streuintensitäten bei 300K und 480K, die außerhalb des experimentellen Fehlers liegen. Sie sind allerdings sehr gering und sollen deshalb nicht überinterpretiert werden. Wir begnügen uns hier deshalb mit einer qualitativen Diskussion:

Die Analyse der diffusen Streuintensität in Fig.6-10 macht deutlich, daß das Intensitätsmaximum auf Scan 2 (Fig.6-10b) im wesentlichen durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Deuteriums auf Triangularlagen in der mobilen Phase erzeugt wird. Demzufolge erlaubt die leichte Zunahme dieser Intensität bei Temperaturerhöhung (Fig.6-12b) den Schluß, daß der Anteil der mobilen Phase oder die Sprunglänge in der mobilen Phase bei höheren Temperaturen zunimmt. (Dies ist auch die Schlußfolge von LOTTNER et al (1979).). Die gleichzeitige Abnahme der Intensitätin Fig.6-12a deutet darauf hin, daß die Stärke der Restrelaxationen trotz schnellerer Diffusion bei 480K geringer geworden ist (siehe Fig.6-10a), was bedeutet, daß τ_{dis} bei dieser Temperatur einen kleineren Wert hat als bei Zimmertemperatur. Diesen Befund kann man verstehen,wenn man annimmt, daß in der oben diskutierten Phononen-Bandbreite $\Delta\omega$ die Zonenrandphononen dominieren. Da wir es hier mit einem lokalisierten Phänomen zu tun haben, ist dies aber durchaus plausibel.
Der Einfluß der Temperatur auf τ_{dis} folgt dann aus der Temperaturabhängig-

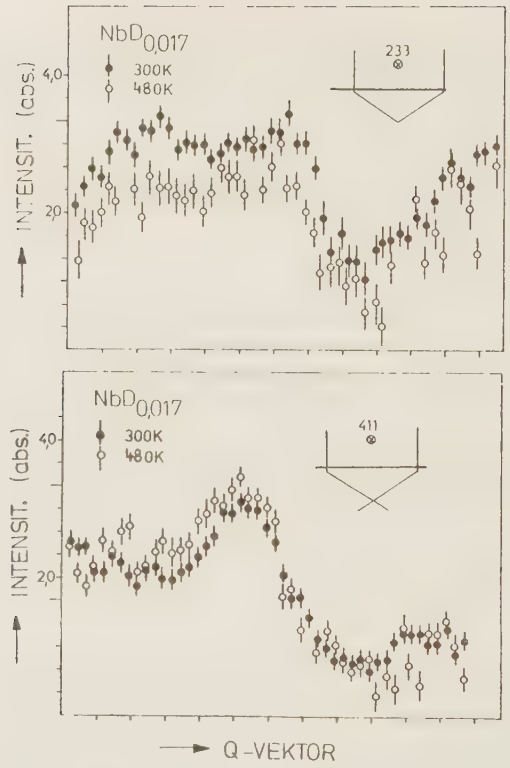

Fig.6-12 Meßergebnisse bei 300K und 480K (a=oben, b=unten)

keit der Phononen-Zustandsdichte $g(\omega)$ in der Umgebung der Debyefrequenz (Debyetemperatur Θ_D=285K, SHARP(1969)):
Die Besetzungszahl

$$g(\omega_D) = \frac{1}{\exp(\Theta_D/T) - 1} \qquad (6.26.)$$

variiert im Temperaturbereich von 300K bis 480K zwischen 0,63 und 1,25, also um einen Faktor 2.

6.4. Kohärente, quasielastische Linienbreite

"Quasielastische Neutronenstreuung" an Metall-Wasserstoffsystemen wird in der Literatur praktisch synonym für "inkohärente, quasielastische Neutronenstreuung" verwandt, eine Sprachregelung, die zeigt, daß kohärente, q.e. Streuung bislang nicht zur Untersuchung dieser Systeme herangezogen wurde. Die Gründe hierfür liegen in erster Linie in den Schwierigkeiten, die mit der Interpretation der kohärenten Linienbreite verbunden sind.

Wir erinnern daran, daß man inkohärenter Streuung die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion mißt (MARSHALL und LOVESEY,1971):

$$S_{inc}(\underline{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int \exp(-i\omega t)dt\exp<-i\underline{Q}(\underline{r}_{mi}(t)-\underline{r}_{mi}(0)> \qquad (6.27.)$$

Im System MeH_x kann sie unter bestimmten Annahmen durch das Aufstellen von sog. "Ratengleichungen" (CHUDLEY und ELLIOT,1961) explizit berechnet werden. Für die Diffusion auf Bravaisgittern folgt (VINEYARD,1958)

$$S_{inc}(\underline{Q},\omega) = \frac{\Gamma/\pi h}{\omega^2 + (\Gamma/2h)^2} \qquad (6.28.)$$

(Lorentzlinie der Halbwertsbreite Γ)

In der Größe Γ steckt die Information über den mikroskopischen Sprungmechanismus (siehe KEHR,1975).
Die Systeme MeH_x bieten die Möglichkeit, $S_{inc}(\underline{Q},\omega)$ unter idealen, experimentellen Bedingungen zu bestimmen, da die inkohärente Streuung von H mit

$$\sigma^{H}_{inc} = 81 \text{ bn} \qquad (6.2\ .)$$

alle kohärenten Streubeiträge überdeckt. Die Diffusion von H in fcc- und bcc-Metallen wurde mit dieser Methode ausgiebig studiert. (Für eine Übersicht der Experimente siehe SPRINGER(1972).).

Die kohärente Streuung, die vom zeitlichen Verhalten der Paarkorrelationsfunktion bestimmt wird (siehe Paragraph 3), beinhaltet die Maximalinformation über die Dynamik des betrachteten Systems. Im Fall von Metallwasserstoffsystemen kann neben der Diffusion des Defektes der damit korrelierte, zeitliche Zerfall des induzierten Verschiebungsfeldes studiert werden, wenn die kohärente Streuintensität energieaufgelöst bestimmt wird.

Das Problem dieser Meßmethode steckt, wie bereits erwähnt, in der Schwierigkeit, $S^{\mu}_{mi,nj}(\underline{Q},\omega) =: S_{coh}(\underline{Q},\omega)$ zu berechnen.
Dies gelingt noch relativ einfach, wenn wir die Bewegung des Teilchens (m,i) zur Zeit t als unabhängig von der Bewegung des Teilchens (n,j) zur Zeit t=0 betrachten. Dann faktorisiert in Gleichung (3.3.) die thermische Mittelung über das Produkt der Phasenfaktoren in 2 Anteile gemäß $\langle \exp(x+y)\rangle = \langle \exp x\rangle\langle \exp y\rangle$. Dies ist der Inhalt des Konvolutionstheorems (VINEYARD,1958). Man erhält

$$S_{coh}(\underline{Q},\omega) = S_{coh}(\underline{Q},\omega=0) \cdot S_{inc}(\underline{Q},\omega) \qquad (6.30.)$$

oder $$\Delta\omega_{coh} \simeq \Delta\omega_{inc} \qquad (6.31.)$$

Es gilt ganz allgemein, daß die Gegenwart von Korrelationen zwischen den Atomen (m,i) und (n,j) nur zu einer Verschmälerung von $\Delta\omega_{coh}$ führen kann. Die Bedeutung des Konvolutionstheorems liegt für uns also darin, daß es eine Abschätzung von $\Delta\omega_{coh}$ nach oben erlaubt, und in der Einfachheit, mit der es kohärente und inkohärente Streuung miteinander verbindet.

Die Korrelationen zwischen den Atomen spiegeln sich im elastisch-kohärenten Strukturfaktor $S(\underline{Q},\omega=0)$ wider. Nach theoretischen Überlegungen von DE GENNES(1959) wird nahegelegt, daß unter gewissen Näherungen der

folgende Zusammenhang gilt:

$$\Delta\omega_{coh} = \Delta\omega_{inc} \cdot \frac{1}{S(\underline{Q},\omega=0)} \qquad (6.32.)$$

Es tritt also eine zum inversen elastischen Strukturfaktor proportionale Verschmälerung der kohärente Linie auf.
Die Anwendbarkeit der Theorie von DE GENNES und der darauf aufbauenden Arbeiten von SINGWI(1964,1970) und PATHAK und SINGWI(1970) auf Metall-wasserstoffsysteme ist bislang noch nicht geklärt worden, deshalb wollen wir zur Diskussion der kohärenten Linienbreite einen anderen, phänomenologischen Weg beschreiten.

Zunächst sollen die experimentellen Befunde, die am System $NbD_{0.017}$ beobachtet wurden, vorgestellt werden:

Wir haben die kohärente, quasielastische Streuung am Zonenrand bei $\underline{Q}$=(1,725 2,587 2,587) bei 300K und 480K analysiert. Die instrumentelle Auflösung war ΔE_V=1,2 meV (Parametersatz N°3/Tab.4-1).
Die Meßergebnisse und die Resultate eines Gaußfits† an die experimentellen Punkte sind in Fig.6-13 graphisch dargestellt.
Bei Zimmertemperatur ist die gemessene Linienbreite durch die instrumentelle Auflösung gegeben. Eine physikalische Linienverbreiterung von 20% beobachten wir nach dem Aufheizen der Probe auf 200°C:

$$\Delta E_{ZRS} = 1{,}42 \text{ meV} \quad \text{bei } 480K \qquad (6.33.)$$

---

† Programm pkfit.F4 ILL-Bibliothek (triple axis group)
Gaußfit = Anpassung der experimentelle Werte an eine Gaußkurve

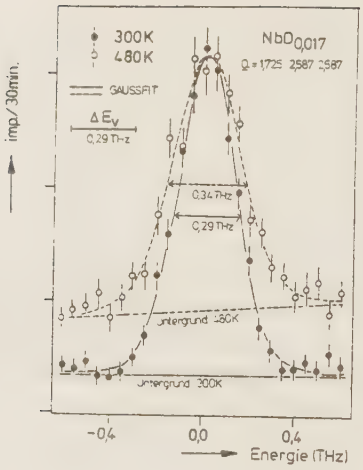

Fig.6-13 Kohärente Linienbreiten am Brillouin-zonenrand bei $\underline{Q}$ = (1,725; 2,587; 2,587)

Unterziehen wir die Meßresultate bei 480K einem Lorentzfit†, so wird eine optimale Übereinstimmung erreicht, wenn man die Überlagerung einer Lorentzlinie der Halbwertsbreite

$$\Gamma_L = 1{,}0 \text{ meV } (\pm 1{,}2 \text{ meV !}) \qquad (6.34.)$$

mit einer innerhalb der Instrumentauflösung elastischen Linie annimmt. Die Intensitätsverhältnisse der entfalteten Kurven sind in Fig.6-14 gezeigt. Dieses Ergebnis ist mit einem sehr großen Fehler behaftet (6.34.), trotzdem wollen einen ersten Deutungsversuch unternehmen:

---

† Lorentzfit = Anpassung der experimentellen Werte an eine Lorentzkurve

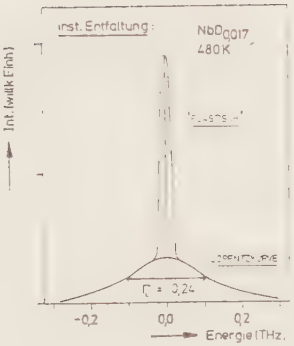

Fig.6-14 Ergebnisse bei 480K nach instrumenteller Entfaltung

Der totale Streuquerschnitt, durch den die beobachtete Streuintensität bestimmt wird, ist (4.13.),(4.14.) und (3.21.)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{tot} = \frac{d\sigma^{Nb}}{d\Omega}_{inc} + c\,\frac{d\sigma^{D}}{d\Omega}_{inc} + c\,\frac{d\sigma^{*}}{d\Omega}_{coh} \qquad (6.35.)$$

(a) $d\sigma^{Nb}/d\Omega_{inc}$ liefert einen (geringen) Beitrag zur diffusen Intensität bei $\omega=0$.

(b) $c\ d\sigma^{D}/d\Omega_{inc}$ ist die quasielastische, inkohärente Streuung von D und ergibt demzufolge eine Lorentzlinie (nach Gleichung (6.28.).

(c) Um Aussagen über die Energieverteilung von $c\ d\sigma^{*}/d\Omega_{coh}$, die hier interessiert, zu gewinnen, schreiben Gleichung (3.21.) in der Form:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{coh} = b'^{2}\ c\ \langle |L + A_V|^2 \rangle =$$

$$b'^{2}\ c\ [\ \langle |L|^2 \rangle + \langle |A_V|^2 \rangle + 2\langle |L\ A_V| \rangle\ ] \qquad (6.36.)$$

mit L = Laueamplitdue

A_V = Verzerrungsfeldamplitude

ROSS und WILSON(1980) haben mittels Monte-Carlo-Rechnungen gezeigt, daß $\langle|L|^2\rangle$ im Limit kleiner Konzentrationen gleich dem inkohärenten Strukturfaktor ist. Dies bedeutet, daß $\langle|L|^2\rangle$ die Linienbreite der inkohärenten Streuung zeigt.
Es ist daher plausibel, in Fig.6-14 der Lorentzlinie die "Selbstkorrelations"-Intensität des Deuteriums

$$I_s^{(D)} := b'^2\, c\, \langle|L|^2\rangle + c\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^D_{inc} \qquad (6.37.)$$

zuzuordnen.

Damit muß, vom geringen Beitrag der inkohärenten Streuung der Niobmatrix abgesehen, die "elastische" Linie in Fig.6-14 von den Beiträgen der Gitterverzerrungen $\langle|A_V|^2\rangle$ und $\langle|L\,A_V|\rangle$ erzeugt werden.

Die physikalische Signifikanz dieses Befundes ist noch nicht völlig geklärt. Als mögliche Deutung kommt in Frage, daß die Zeitkonstante für den zeitlichen Zerfall des statischen Verschiebungsfeldes so groß ist, daß die Verzerrungsfeldstreuung $\langle|A_V|^2\rangle$ im Rahmen der Auflösung als elastisch erscheint. Die Schlußfolge würde mit den im Rahmen des Zwei-Zustands-Modell entwickelten Vorstellungen über den Zerfall der statischen Verschiebungen zweifellos übereinstimmen. Wir wollen aber nochmals darauf hinweisen, daß dieser Schluß wegen der Unsicherheit der exp. Daten und den noch offenen Fragen zur Interpretation der kohärenten Linienbreite nur als vorläufig gelten kann.

7. Diffuse Neutronenstreuung am System $NbN_{0.0143}$

7.1. Bisherige Informationen zur Defektstruktur

Die bisher veröffentlichten Arbeiten zur Defektstruktur von interstitiellen Stickstoff in Niob liefern bis wenige Ausnahmen ein weitgehend konsistentes Bild.
Mit dem Nachweis des Existenz eines Snoekeffektes im System NbN_x konnte BUCHHOLZ(1973) zeigen, daß die langreichweitigen Gitterverschiebungen nichtkubische Symmetrie besitzen, wie man es für einen interstitiellen Defekt in bcc-Gittern erwartet. Bei Annahme einer tetragonalen Defektstruktur (Oktaederlage, Tetraederlage) erhält man daraus

$$| A - B | = 8{,}43 \text{ eV} \qquad (7.1.)$$

Channeling-Experimente am System TaN_x (CARSTANJEN,1980) legen nahe, daß N in Ta (Ta ist dem System Nb sehr verwandt) Oktaederlücken besetzt. Dies wird durch jüngste Rechnungen von HATCHER et al(1983) mit Hilfe von semi-empirischen N-Nb- und Nb-Nb-Potentialen auch für das System NbN_x bestätigt.
SCHUBERT et al(1984) haben kürzlich Huangstreuexperimente und Gitterparametermessung an $NbN_{0.011}$-Einkristallen durchgeführt. Der Kraftdipoltensor konnte unter Annahme von Oktaederplatzbesetzung angegeben werden:

$$P_{\mu\nu}^{(x)} = \begin{pmatrix} 12{,}8 & & \\ & 4{,}4 & \\ & & 4{,}4 \end{pmatrix} \text{ eV} \qquad (7.2.)$$

Das einfachste Kanzakikraft-Modell, welches dieses experimentelle Ergebnis beschreiben kann, erfordert Kräfte auf nächste und übernächste

Niob-Nachbarn um die Oktaederlage (Fig.7-1) mit den Beträgen

$$\psi_1 = 3{,}88\ \text{eV}\mathring{\text{A}}^{-1}$$
$$\psi_2 = 0{,}94\ \text{eV}\mathring{\text{A}}^{-1} \qquad (7.3.)$$

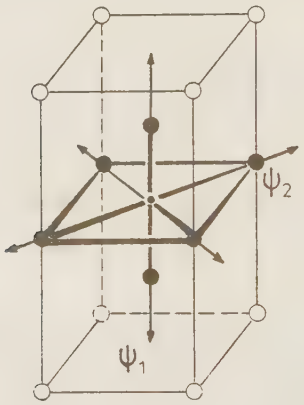

Fig.7-1 Kanzakikraft-Modell für N in Nb

Mit Hilfe der Gittergreensfunktion von Nb lassen sich die statischen Auslenkungen der Nb-Atome in der unmittelbaren Defektumgebung angeben (2.8.):

$$u_1 = 0{,}517\ \mathring{\text{A}}$$
$$u_2 = 0{,}0048\ \mathring{\text{A}} \qquad (7.4.)$$
$$u_3 = 0{,}0292\ \mathring{\text{A}}$$

Der Wert von 0,5 $\mathring{\text{A}}$ für die Verschiebung der Atome der 1. Schale ist im Einklang mit den Potentialrechnungen von HATCHER et al(1983). Eine Analy-

se des zugrundeliegenden N-Nb-Wechselwirkungspotentials ergibt, daß diese Verschiebung hauptsächlich vom abstoßenden Teil des Potentials produziert wird.

Wir wollen hier aber anmerken, daß bereits für die Verschiebung der Atome der 2.Schale erhebliche Diskrepanzen zwischen dem Wert von HATCHER (u_2 = 0,025 Å) und dem der Greensfunktionsmethode (u_2 = 0,0048 Å) auftreten.

Von DOSCH et al(1984) wird die über die Beobachtung von Stokes-Wilson-Streuung am Verzerrungsfeld von Stickstoff-Einzeldefekten in Niob berichtet. Die Autoren diskutieren die Stokes-Wilson-Streuung (die erstmals bei isolierten Punktdefekten beobachtet wurde) , die Huangstreuung und die Asymmetrie der Streuverteilung mit Hilfe eines einheitlichen, theoretischen Konzeptes:

Sie überlagern der "Huangamplitude", welche (nach TRINKAUS(1972)) kontinuumstheoretisch berechnet wird, eine lokale Streuamplitude, die durch die starke Verschiebung u_1 (7.4.) hervorgerufen wird. Der Vergleich mit dem Experiment erlaubt dann die Bestimmung von u_1: man findet u_1(exp.)=0,5 ± 0,15 Å.

Da dieser Wert gut mit dem aus der Greensfunktionsmethode und den Kräften (7.3.) berechneten übereinstimmt, könnte man den Schluß ziehen, daß die bisherige Vorstellung von der lokalen Defektstruktur, wie sie in Fig.7-1 graphisch veranschaulicht ist, die tatsächlichen Verhältnisse richtig beschreibt.

Ob diese Schlußfolge richtig ist, soll im nächsten Abschnitt bei der Diskussion der Meßergebnisse an $NbN_{0.0143}$ geklärt werden.

Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang anomal hohe Streuintensitäten, welche an $NbN_{0.0015}$-Einkristallen mittels Neutronenstreuung am Brillouinzonenrand gefunden wurden (ROWE et al,1979), siehe Fig.7-2.

Die Autoren verweisen auf die Ähnlichkeit des Streuprofils mit Strukturfaktoren von Nahordungsphänomenen (welche allerdings wegen der geringen Defektkonzentration (0,15 at% !) auszuschließen sind), können aber keine Erklärungsmöglichkeiten anbieten.

Ähnliche Ergebnisse wurden am System NbO_x gewonnen (PYNN,1983).

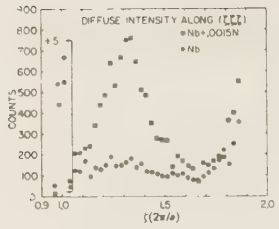

Fig.7-2 Diffuse Neutronenstreuung entlang der <111>-Richtung nach ROWE et al(1980)

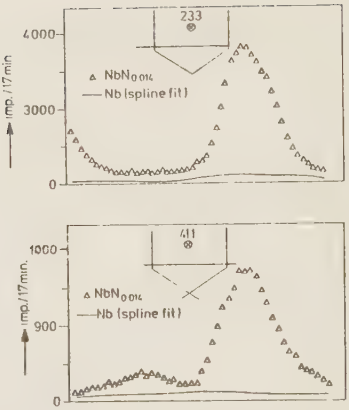

Fig.7-3 Rohdaten: Neutronenzwischenreflexstreuung an $NbN_{0.0143}$

7.2. Meßergebnisse und erste Diskussion

Die Experimente an $NbN_{0.0143}$-Einkristallen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Instrumentparameter waren wie in N°1/Tab.4-1 angegeben. Die diffuse Streuung wurde auf den in Abschn.4.4 diskutierten Linien im reziproken Raum ausgemessen. Eine Auswahl der Rohdaten ist in Fig.7-3 dargestellt.

Wir beobachten an der mit N beladenen Probe diffuse Streuintensitäten, die einen für lokalisierte Streumechanismen offenbar atypischen Strukturfaktor besitzen (Bündelung der Intensität in einem begrenzten reziproken Bereich, vergleichbar mit Fig.7-2).

Auch die Intensität der Streuung ist im Vergleich zu den $NbD_{0.0170}$-Messungen ungewöhnlich hoch. Dies wird deutlich, wenn man die gemessenen Zählraten in absolute Einheiten konvertiert. Dies ist in Fig.7-4

und Fig.7-5 zusammen mit ersten Modellrechnungen (die anschließend erläutert werden) gezeigt:

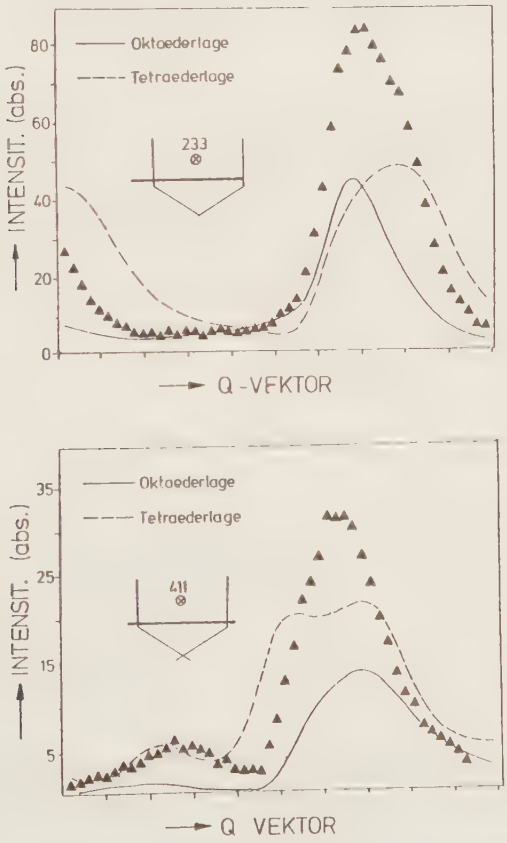

Fig.7-4 Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für die Oktaeder- und Tetraederlage (a=oben, b=unten)

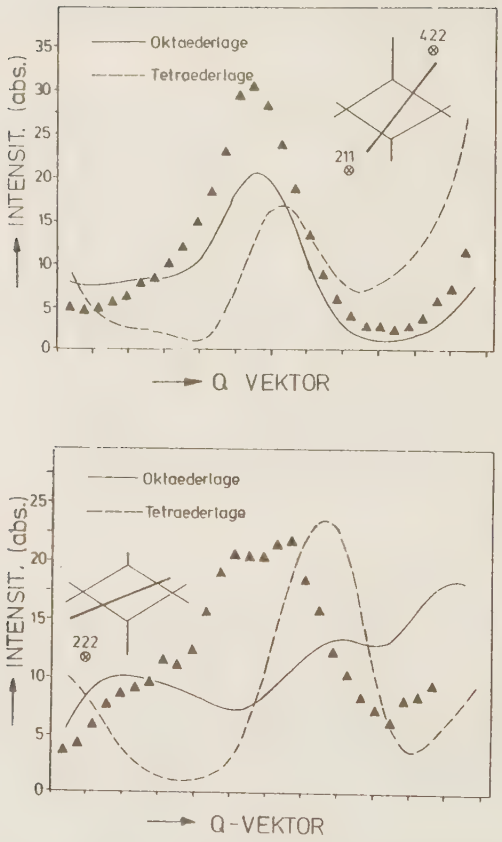

Fig.7-5 Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für die Oktaeder- und Tetraederlage (a=oben, b=unten)

Während der Streuquerschnitt $d\sigma^*/d\Omega$ von NbD_x einen maximalen von ca. 4 erreicht, werden hier Absolutwerte von über 80 (!) angenommen. Dazu muß man bedenken, daß die Defektstärke von N in Nb mit 22,5 eV (7.2.) nur etwa doppelt so groß ist wie die von D in Nb (10,2 eV).
(Zum Vergleich: die Huangstreuintensitäten von NbN_x und NbD_x unterscheiden sich um einen Faktor 4 !).

Daß diese hohen Streuintensitäten auch im Rahmen des vorhin diskutierten lokalen Verzerrungsfeldes nicht zu verstehen sind, zeigen die in Fig.7-4 und Fig.7-5 eingetragenen Modellrechnungen für die Oktaederlage (mit Kanzakikräften nach Gleichung (7.3.) (——— Linie).
Die gestrichelte Linie (----) ergibt sich bei Annahme von Tetraederplatzbesetzung. Die Kanzakikräfte wurden hier ebenfalls auf die Atome der 1. und 2. Schale angebracht, so, daß der richtige Kraftdipol-Tensor erzeugt wird:

$$\psi_1 = 3{,}68\ \text{eV}\mathring{\text{A}}^{-1} \quad \text{(N auf Tetraederlagen)} \qquad (7.5.)$$
$$\psi_2 = -0{,}48\ \text{eV}\mathring{\text{A}}^{-1}$$

Für die Berechnung der Laueamplitude wurde das mittlere Auslenkungsquadrat (nach der Arbeit von LOTTNER et al(1979)) zu

$$\langle u^2_{loc}\rangle_N \approx 0{,}01\ \mathring{\text{A}}^2 \qquad (7.6.)$$

abgeschätzt. Es zeigt sich, daß eine Variation dieses Wertes um ≈50% einen relativen geringen Einfluß auf die diffuse Streuintensität hat ($\Delta I \approx 3\%$), sodaß der abgeschätzte Wert (7.6.) relativ unkritisch ist und deshalb nicht mehr weiter diskutiert wird.

Fig.7-4,7-5 zeigen, daß die Struktur der Streuverteilungen offenbar besser reproduziert wird, wenn man animmt, daß N in Nb Oktaederlücken besetzt. Die Differenzen in den Absolutwerten kommen dadurch zustande, daß die angenommenen Kanzakikräfte die lokale Verzerrungsstruktur nicht richtig beschreiben.
Insbesondere die Diskrepanzen in der Struktur der diffusen Streuung auf Scan 4 (Fig.7-5b) zwischen den experimentellen Punkten und der Modellrechnung können als Indiz gewertet werden, daß neben der Stärke auch die Symmetrie der lokalen Gitterverzerrungen falsch berechnet ist.

7.3. Messung des statischen Debye-Waller-Faktors

Die experimentelle Bestimmung des stat. DWF's am $NbN_{0.0143}$-Einkristall wurde durch den beobachteten anomalen Streuquerschnitt der diffusen Neutronenstreuung, wie im vorigen Abschnitt diskutiert, motiviert:

Die Kenntnis des stat. DWF's ermöglicht es, die zur Diskussion stehenden Modelle zur lokalen Defektstruktur daraufhin zu testen, ob sie die totale (integrierte), diffuse Streuintensität reproduzieren können. Dies wird in der weiteren Diskussion der Gitterverzerrungen von N in Nb ein zusätzliches Kriterium für die Güte des jeweiligen Kanzakikraft-Modells sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, den statischen DWF von 1,43 at% Stickstoff anhand der Phononendämpfung (Abschn.3.3.) nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen.
Die instrumentellen Parameter blieben gegenüber den Zwischenreflexmessungen unverändert (N°1/Tab.4-1).
Es wurden die integrierten Intensitäten von TA-Phononen in der (011)-, (200)-,(022)-,(222)-,(400)- und (033)-Brillouinzone gemessen. Dabei wurden solche Phononen ausgewählt, welche in fokussierender Geometrie (DORNER,1982) erreichbar waren (Tab.7-1).
Die Messungen wurden zunächst an der N-beladenen Probe durchgeführt,

anschließend am leeren Nb-Referenzkristall. Beim Probenwechsel wurde durch entsprechende Vorkehrungen besondere Sorgfalt darauf verwandt, daß das effektive Probenvolumen nicht verändert wurde.

Brillouinzone	Eigenvektor $\underline{\sigma}$	ξ	Energie (meV)
(011)	(ξ00)	0,3	6,6
(022)		0,4	10,0
(033)			
(200)	(0$\xi\xi$)	-0,2	7,4
(400)		-0,25	10,0
		-0,3	13,0
(222)	($\bar{\xi}\xi\xi$)	0,15	6,8
		0,2	8,8

Tab.7-1 Gemessene TA-Phononen zur Bestimmung von 2L/c

In Fig.7-6 sind beispielhaft die Rohdaten das TA-(0$\xi\xi$)-Phonons für ξ=-0,30 in der (400)-Brillouinzone gezeigt, wie es an der NbN_x- und Nb-Probe beobachtet wurde. (Die durchgezogenen Linien sind Gauß-fits an die experimentellen Werte.).

Der statische DWF wird durch das Intensitätsverhältnis der Phononen der N-beladenen und der leeren Probe bestimmt:

$$-2L/c = 2 \sum_{m,i} (1-\cos(\underline{Q}\underline{u}_{mi})) = 1/c \ln \frac{I_{TA}(NbN)}{I_{TA}(Nb)} \qquad (7.7.)$$

Aufgrund der geringen Defektkonzentration wurde angenommen, daß die Änderung des mittleren thermischen Auslenkungsquadrats des Wirtsgitters in Gegenwart der Defekte zu vernachläßigen ist.

Der Vorteil dieser Meßmethode gegenüber der konventionellen Messung der Braggreflex-Dämpfung besteht darin, daß
(a) Extinktions-Effekte keine Rolle spielen (diffuser Streuprozeß !),
(b) die Probenjustierung weit unkritischer ist.

Beide Punkte sind insbesondere dann wichtig, wenn zwei verschiedene Kristalle miteinander verglichen werden.
Die Meßergebnisse für 2L/c, welche ohne jede Korrektur direkt durch (7.7.) gegeben sind, werden in Fig.7-7 als Funktion des Quadrats des Streuvektors dargestellt (♦).

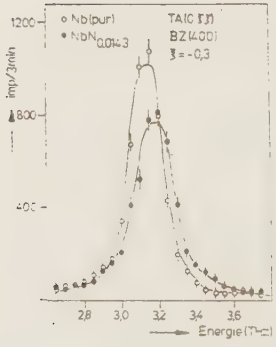

Fig.7-6 TA-Phonon in Nb(pur) und $NbN_{0.0143}$

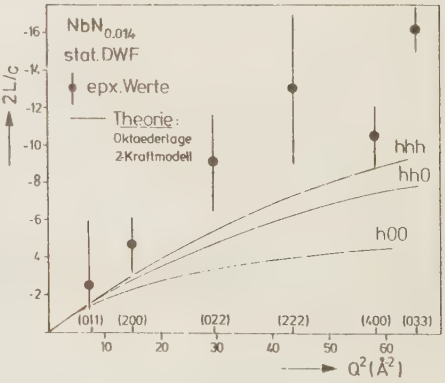

Fig.7-7 Experimentelle Werte für 2L/c und Modellrechnungen nach (7.3.)

Der nichtlineare Verlauf der experimentellen Punkte zeigt an, daß man in der Gittersumme (7.7.) die cos-Funktion selbst für die hier diskutierten kleinen Streuvektorbeträge nicht entwickeln darf.†
Schätzt man den Phasenfaktor ($\underline{Qu}_{mi}$) mittels der Verschiebung der Atome der 1. Schale (u_1=0,5 Å) ab, dann folgt

$$Q \approx 2\ \text{Å}^{-1} \quad \rightarrow \quad (Qu_1) > 1 \quad , \tag{7.8.}$$

also ist bereits für die (011)-Brillouinzone die cos-Entwicklung unzulässig.
Eine Folge der starken, lokalen Gitterverschiebungen ist die Anisotropie in der $\underline{Q}$-Abhängigkeit von 2L/c:
Wir finden experimentell, daß

$$2L/c(222) > 2L/c(400) \quad , \tag{7.9.}$$

obwohl Q(222)<Q(400) gilt. Die Dämpfung ist in (111)-Richtung offenbar stärker als in (100)-Richtung.

In Fig.7-7 ist der berechnete, statische DWF eingetragen, wie er sich aus dem Kanzakikraftmodell (7.3.) für N auf Oktaederlagen ergibt.
Die Rechnungen können zwar die beobachtete Anisotropie qualitativ erklären, versagen aber in den absoluten Werten, die gegenüber den experimentellen Werten zu tief liegen.
Daraus können wir den Schluß ziehen, daß die von einem Stickstoff-Defekt erzeugte, integrierte-diffuse Streuintensität weit höher ist, als es das angenommene Kraftmodell vorhersagt.

Damit steht insbesondere fest, daß die Diskrepanzen zwischen den experimentellen und theoretischen Werten der diffusen Neutronenstreuung

---

† Am System NbH_x wurde gezeigt, daß 2L/c in diesem Streuvektorbereich proportional zu $(\underline{Qu}_{mi})^2$ ist (H.Behr, priv. Mitteilung).

nicht von eventuell vorhandenen N_2-Clustern verursacht wird, da der stat. DWF relativ unempfindlich auf Defektkorrelationen reagiert. Dieser Gesichtspunkt wird im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert.

7.4. Einfluß von N_2-Clustern

Aufgrund der gewählten Beladungstechnik (Paragraph 5) sollten die Stickstoff-Defekte im wesentlichen als Einzeldefekte vorliegen.

SCHUBERT et al(1984) haben an $NbN_{0.011}$-Einkristallen, welche demselben Probenpräparations-Verfahren unterzogen wurden, Huangstreuung und Gitterparameter-Messungen durchgeführt und innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Defektstärke von 22,6 eV gefunden.
Da sich die Huangstreuintensität bei Bildung von N_2-Paaren verdoppeln würde (während der Gitterparameter nicht auf Defektclusterungen empfindlich ist), läßt sich hieraus der eindeutige Schluß ziehen, daß man mit dem in Paragraph 5 beschriebenen Verfahren keine nennenswerte Konzentration an N_2-Clustern erzeugt.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man, wenn die Messungen der diffusen Neutronenstreuung und des statischen DWF's miteinander vergleicht:
Würden die beobachteten Diskrepanzen zwischen den experimentellen und berechneten Werten allein durch N_2-Clusterungen hervorgerufen werden, so sollte die insgesamt produzierte, diffuse Streuintensität (=2L) in etwa mit den Rechnungen übereinstimmen, da diese nur schwach von der Defektkonfiguration abhängig ist.
Dies wird auch durch Modellrechnungen bestätigt:
LANCIANA et al(1978) geben als energetisch stabilste Clusterkonfiguration N_2-Paare der Symmetrie (100)-(011) (in Einheiten von $a_o/2$) an.
Wir haben den statischen DWF derartiger Defekte numerisch berechnet und in Tab.7-2 die gewonnenen Werte ($\langle 2L/c \rangle_{N_2}$) zusammen mit den theoretischen Werten für Einzeldefekte ($\langle 2L/c \rangle_{\psi_1\psi_2}$) und den experimentellen Be-

funden ($\langle 2L/c \rangle_{exp}$) aufgelistet. (Die Spalte ($\langle 2L/c \rangle_{3\psi}$) wird in Abschn.7.5. diskutiert.)
Wir finden, daß die Bildung von N_2-Paaren in der Tat nur geringe Änderungen im statischen DWF verursacht.

$\underline{Q}$ $(2\pi/a_o)$	$\underline{Q}^2$ $(\mathring{A}^{-2})$	$\langle 2L/c \rangle_{\psi_1\psi_2}$	$\langle 2L/c \rangle_{N_2}$	$\langle 2L/c \rangle_{3\psi}$	$\langle 2L/c \rangle_{exp}$
(0 1 1)	7,3	1,500	1,720	1,940	2,5 (±2,5)
(2 0 0)	14,5	2,454	2,681	3,450	4,8 (±1,5)
(0 2 2)	29,0	4,907	5,352	6,801	9,0 (±2,5)
(2 2 2)	43,5	7,359	8,011	10,450	13,0 (±4,0)
(4 0 0)	58,0	4,531	4,060	8,902	10,5 (±1,5)
(0 3 3)	65,3	7,921	7,912	12,500	16,1 (±1,0)

Tab.7-2 Statischer Debye-Waller-Faktor in $NbN_{0.0143}$

7.5. Interpretation der Meßergebnisse

In den letzten zwei Abschnitten haben wir gezeigt, daß aus der Kombination der Meßergebnisse der diffusen Neutronenstreuung mit den Ergebnissen des stat. DWF's folgt, daß die lokale Störung des Wirtsgitters um einen interstitiellen Stickstoff größer ist, als es allein aus der Defektstärke ($SpP_{\mu\nu}$, $\Delta a_o/a_o$) ableitbar wäre.
Wir müssen zur Beschreibung der Gitterrelaxation um N in Nb offenbar modifizierte Kanzakikräfte verwenden.
Da bei Kräften auf die 1. und 2. Schale deren Beträge durch den Kraftdipol-Tensor völlig bestimmt sind (7.3.), benötigen wir eine Zusatzkraft auf die Nb-Atome der 3.Schale:

Wir wollen im folgenden ein Kraftfeld mit Kanzakikräften bis zur 3. Schale (um die Oktaederlage) vorstellen, welches unsere Meßergebnisse zufriedenstellend beschreiben kann.
Das Dipolmoment einer derartigen Kraftverteilung ist

$$P_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} \psi_2\sqrt{2} + \psi_3 12/\sqrt{5} & & \\ & \psi_2\sqrt{2} + \psi_3 12/\sqrt{5} & \\ & & \psi_1 + \psi_3 4/\sqrt{5} \end{pmatrix} \cdot a_o \qquad (7.10.)$$

Wir wählen die Beträge der Kräfte ψ_1, ψ_2, ψ_3 zu

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 3{,}00\ eV\mathring{A}^{-1} \\ \psi_2 &= -0{,}92\ eV\mathring{A}^{-1} \\ \psi_3 &= 0{,}50\ eV\mathring{A}^{-1} \end{aligned} \qquad (7.11.)$$

und erhalten für das Dipolmoment der Kräfte die Werte $Sp(P_{\mu\nu}\cdot)$=22,0 eV und |A-B|=8,3 eV, die wir aus der Huangstreuung kennen.

Mittels der Gittergreensfunktion von Nb berechnen sich die lokalen Gitterverzerrungen zu (2.8.)

$$u_1 = 0{,}50\ \text{Å}$$
$$u_2 = -0{,}20\ \text{Å} \qquad (7.12.)$$
$$u_3 = 0{,}05\ \text{Å}$$

Diese sind mit den Verschiebungen aus dem 2-Kraftmodell (7.4.) zu vergleichen:
Die Verschiebung der nächsten Nb-Atome bleibt praktisch unverändert bei 0,5 Å ; dieser Wert wird auch von den Ergebnissen der Stokes-Wilson-Streuung gefordert. Der entscheidende Unterschied spiegelt sich in der Verschiebung der 2.Schale wider, die jetzt einen deutlichen Betrag hat und in Richtung des Defektes gerichtet ist.

Um die diffuse Streuintensität dieses Kraftmodells zu berechnen, verwenden wir für das mittlere Auslenkungsquadrat von N wieder den Wert aus (7.6.). Gleichzeitig testen wir den Einfluß der Auslenkung der 1. Schale, indem wir für u_1 die Werte 0,40 Å; 0,50 Å und 0,60 Å setzen. Wir berechnen die diffuse Streuung mittels der Formeln (3.21) und (3.29.). Die Ergebnisse sind in Fig.7-8,7-9 dargestellt.

Wir finden eine erhebliche Verbesserung in der Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten, insbesondere auf Scan 1 und 2 (Fig.7-8a,b) und in Scan 4 (Fig.7-9b), wo jetzt die Struktur der diffusen Streuintensität richtig wiedergegeben wird.
Lediglich auf Scan 3 konnte keine Verbesserung des Fits erreicht werden. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür ist, daß man bei ausgedehnten Kraftfeldern,wie sie in diesem Fall vorliegen, an die technischen Grenzen des Greensfunktionsformalismus trifft:

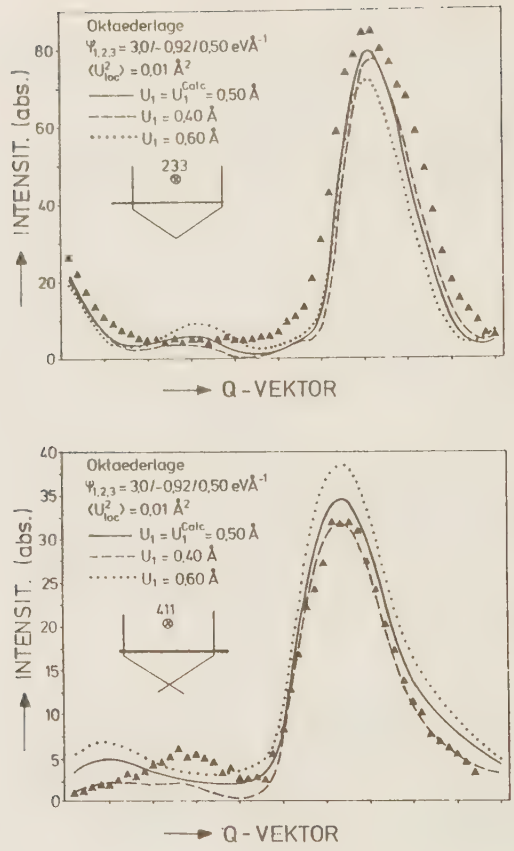

Fig.7-8 Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für die Oktaederlage und Kräften auf 3 Schalen mit u_1 als Parameter (a=oben, b=unten)

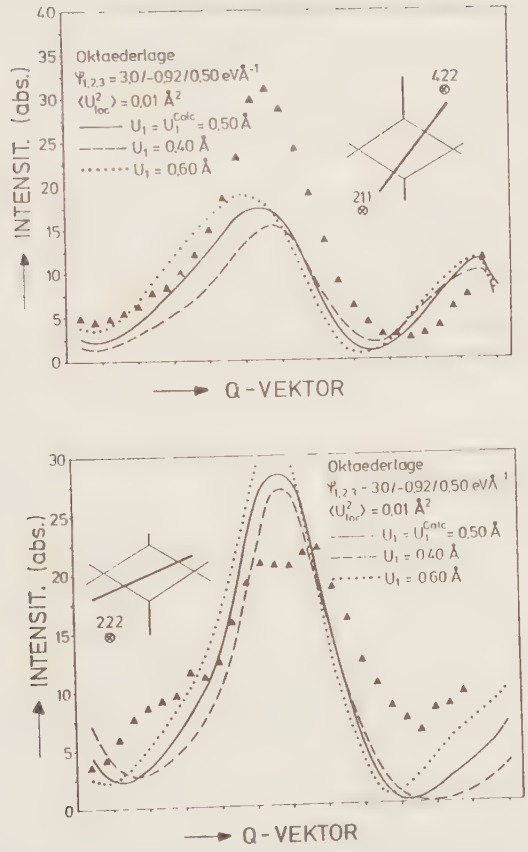

Fig.7-9 Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für die Oktaederlage und Kräften auf 3 Schalen mit u_1 als Parameter (a=oben, b=unten)

Die Greensfunktionen von Nb sind für $\underline{R}_{mi}-\underline{R}_{nj}=(0\ 0\ 0)$ bis $\underline{R}_{mi}-\underline{R}_{nj}=(4\ 2\ 0)$ bekannt (wobei die Werte für $G^{(420)}_{mi,nj}$ schon relativ unsicher sind (SCHOBER, priv. Mitteilung, 1982). Aus einer einfachen geometrischen Überlegung folgt, daß bei Kanzakikräften bis zur 3. Schale (um die Oktaederlage) die Berechnung des Verschiebungsfeldes auf die 4. Schale beschränkt bleiben muß.
Damit hat man aber die Gitterverzerrungen bei Defekten mit starker, lokaler Störung des Gitters nur sehr unvollständig beschrieben.
In solchen Fällen ist die Kanzakimethode (KANZAKI,1957) zur Bestimmung der Gitterverzerrungen der Greensfunktionsmethode überlegen:
In der Kanzakimethode geht man vom fouriertransformierten Feld $\tilde{\underline{u}}(\underline{q})$ (2.11.) aus und berechnet $\underline{u}_{mi}$ mittels Integration über die 1. Brillouinzone:

$$u^{\mu}_{mi} = \int_{1.BZ} \tilde{u}^{\mu}(\underline{q})\ \exp(i\underline{q}\underline{R}_{mi})\ d^3\underline{q} \qquad (7.13.)$$

Der Nachteil der Kanzakimethode ist der große Rechenaufwand, der im Brillouin-Integral steckt. Dieses Verfahren kam aus diesem Grunde in dieser Arbeit nicht zur Anwendung.

Die Sensitivität der diffusen Streuung speziell auf die Verschiebung der Niobatome der 1.Schale kann anhand von Fig.7-8 abgelesen werden. Die Meßergebnisse sind mit dem bereits bekannten Wert von $u_1=0{,}5$ Å gut verträglich.

Mit Hilfe der expliziten Verschiebungen wurde der statische DWF für dieses Kanzaki-Kraftfeld berechnet und in Tab.7-2 unter $\langle 2L/c\rangle_{3\psi}$ angegeben.
Zweifelsfrei gibt diese Defektstruktur die experimentellen Ergebnisse am besten wieder. Die berechneten Werte liegen aber durchwegs etwas unterhalb der Beobachtungen. Dies scheint die vorhin geäußerte Vermu-

tung zu bestätigen, daß Abschneide-Effekte durch den Greensfunktions-
formalismus hier eine Rolle spielen.

8. Diffuse Neutronenstreuung am System $NbN_{0.0143}D_{0.0110}$

8.1. Das System NbN_xD_y

Die elastische Wechselwirkung von interstitiell gelösten Protonen/Deuteronen mit Stickstoffverunreinigungen führt zur Bildung von N-H- bzw. N-D-Paaren in der Metallmatrix.
Da Stickstoff in Nb unterhalb 550K praktisch unbeweglich ist, wirkt er in diesem Temperaturbereich als Falle ("trap") für das schnell diffundierende Deuterium. Die Diffusionrate von D in Nb (auch H in Nb) nimmt demgemäß in Gegenwart von N-Traps stark ab (MÜNZING et al,1975).

Wichtige Detailinformationen über den Trappingmechanismus konnten Widerstandsmessungen an NbN_xH_y- und TaN_xH_y- Proben liefern (PFEIFFER et al, 1976; ROSAN et al,1976). Die Temperaturabhängigkeit des Wasserstoff-induzierten Widerstands wird in diesen Arbeiten im Rahmen eines einfachen Haftstellenmodells diskutiert, dessen grundlegenden Annahmen die folgenden sind:

(a) Die Gitterverzerrungen um einen Stickstoffdefekt erzeugen Z Haftstellen, welche als energetisch äquivalent betrachtet werden. Die Bindungs-Enthalpie ε mißt die Energiedifferenz zwischen einem freien Zwischengitterplatz (Tetraederlagen) und dem Haftstellenplatz.

(b) Ein getrappter Defekt blockiert Z' Haftstellen $(Z' \leq Z)$.

Für die Gleichgewichts-Konzentration $c_{ND}(T)$ der N-D-Paare findet man dann den Ausdruck (PFEIFFER et al,1976)

$$c_{ND}(T) = 0{,}5 \cdot \{ r(T) - (r^2(T) - 4qc_Dc_N)^{1/2} \}$$

$$r(T) = c_D + qc_N + 6q/Z \exp(-\varepsilon/kT) \qquad (8.1.)$$

$$q = Z/Z'$$

Die Anpassung von (8.1.) an die experimentellen Widerstandswerte bestimmt die freien Parameter des Modells zu

$$\begin{aligned} q &= 1 \\ \epsilon &= 110 \text{ meV} - 120 \text{ meV} \\ Z &\approx 16 \end{aligned} \qquad (8.2.)$$

Das Ergebnis q=1 bedeutet, daß pro Stickstoffatom nur ein Defekt getrappt wird.

SCHUBERT et al(1984) haben am System $NbN_{0.011}D_{0.080}$ im Temperaturbereich zwischen 480K und 100K die Huangstreuung von Röntgenstrahlen untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der Huangstreuung bestätigt im wesentlichen die Werte (8.2.). Daneben können die Autoren Aussagen über die Gitterverzerrungen des getrappten Wasserstoffs machen:

(a) Die Spur des Kraftdipol-Tensors ist um ca. 10% -20% geringer im Vergleich zum freien Wasserstoff

$$(Sp\ P_{\mu\nu})_H^{trap} = 0,8 - 0,9 \quad (Sp\ P_{\mu\nu})_H^{frei} \qquad (8.3.)$$

(b) Die langreichweitigen Gitterverschiebungen zeigen eine meßbare Tetragonalität

$$| A - B |_H^{trap} \approx 0,78 \text{ eV} \qquad (8.4.)$$

Diese zwei bemerkenswerten Eigenschaften des getrappten Wasserstoffs werden in Abschn.8.3. im Rahmen der Modellvorstellungen, die für die Gitterverzerrungen von D in Nb entwickelt wurden, diskutiert werden.

Über die Symmetrie des N-D- (N-H-) Paares gibt es bislang sehr wenig Informationen, die Aussagen sind zum Teil widersprüchlich:

ZAPP et al(1980) schließen aufgrund von Messungen der inneren Reibung auf (100)-Paare von übernächsten Nachbarplätzen (Konfiguration (a) in Fig.8-1).
Channelingexperimente an TaN_xD_y (CARSTANJEN,1980) geben als Trappingplätze den Lagen zwischen der Tetraeder- und Oktaederlage den Vorzug (Konfiguration (b) in Fig.8-1).
MAGERL et al(1983) haben die lokalen Schwingungen von getrapptem Wasserstoff mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht. Sie finden, daß die Energie der ersten Wasserstoff-Grundschwingung im Temperaturbereich von 295K bis 10K unverändert bei dem Wert des freien Wasserstoffs von ω = 106 meV bleibt. (Lediglich die Energiebreite des optischen Phonons nimmt von 15 meV (bei 295K) auf 11 meV (bei 10K) ab.).
Dieser Befund erlaubt den Autoren den Schluß, daß getrappter Wasserstoff auf Tetraederlücken lokalisiert ist, welche sich außerhalb der stark gestörten Stickstoff-Umgebung befinden. Sie schlagen die viert-nächsten Tetraedernachbarn als Trap-Plätze vor (Konfiguration (c) in Fig.8-1).

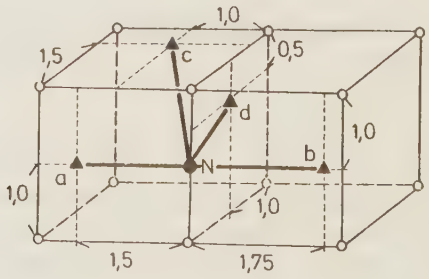

Fig. 8-1 Mögliche N-D-Konfigurationen
(Zahlenangaben in Einheiten von $a_o/2$)

8.2. Meßergebnisse bei 100K und 300K

Ein Ziel der Experimente war es, die Bildung von N-D-Paaren im Zwischenreflexgebiet temperaturabhängig nachzuweisen.
Aus Gründen, die später klar werden, wurde die diffuse Neutronenstreuung bei den Temperaturen 100K und 300K gemessen. Sie wurde mit den Instrumentparametern N°1/Tab.4-1 auf den Linien 1 und 2 (Tab.4-2) im reziproken Raum vom $NbN_{0.0143}D_{0.0110}$ -Einkristall bestimmt; der Streuuntergrund von Nb wurde experimentell abgezogen.
Die Meßergebnisse, die absoluten Strukturfaktoren $S^*(\underline{Q})$ (3.23.), sind in Fig.8-2 mit den Absolutwerten der $NbN_{0.0143}$-Probe (Meßergebnisse aus Paragraph 7) dargestellt. Die durchgezogenen Linien dienen als Unterscheidungshilfe.

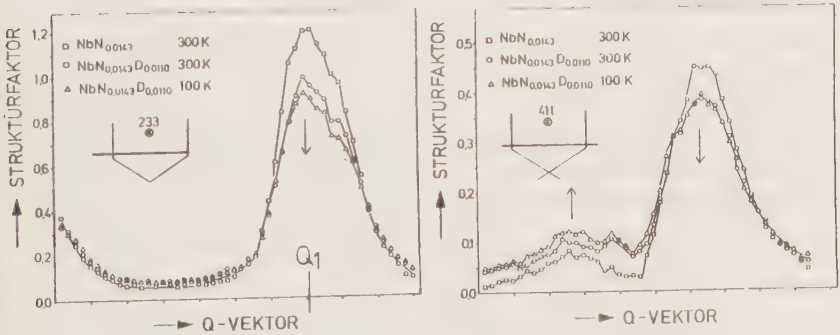

Fig.8-2 Rohdaten auf Scan 1 (a=links) und Scan 2 (b=rechts) für $NbN_{0.0143}D_{0.0110}$ bei 300K und 100K im Vergleich zu den Meßergebnissen für $NbN_{0.0143}$

Durch Hinzulegierung von 1,1 at% Deuterium in die $NbN_{0.0143}$-Probe würde die diffuse Streuintensität bei Abwesenheit von N-D-Korrelationen in trivialerweise um den Beitrag des Deuterium-Strukturfaktors erhöht werden. Die gesamte Streuintensität wäre dann

$$T^{*}(\underline{Q}) = c_N \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega_N}(\underline{Q}) + c_D \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega_D}(\underline{Q}) \qquad (8.5.)$$

Die experimentellen Ergebnisse bei 300K zeigen nun, daß in Gegenwart von Deuterium die zwei dominierenden Intensitätsmaxima abnehmen (↓ in Fig.8-2) und das Nebenmaximum in Fig.8-2b zunimmt (↑). Diese Effekte werden verstärkt, wenn man die Probe auf 100K abkühlt.

Daraus, insbesondere aus der Abnahme der Intensität bei Zunahme der Defekte, läßt sich der eindeutige Schluß ziehen, daß wir Korrelationen zwischen den Stickstoff- und Deuteriumatomen beobachtet haben, welche mit sinkender Temperatur zunehmen.
Unsere Meßergebnisse sind damit ein direkter Nachweis für die Bildung von N-D-Paaren.

Setzen wir die Stickstoff- und Deuteriumkonzentrationen in Gleichung (8.1.) des Haftstellenmodells ein und verwenden die experimentell bestimmten Parameter aus (8.2.), dann finden wir

$$c_{ND}(T=100K) = c_D = 0{,}0110 \quad , \qquad (8.6.)$$

d.h.,daß alle Deuteriumatome bei 100K getrappt sind.
Das Wesentliche ist nun, daß (8.6.) auch dann noch richtig bleibt, wenn wir Abweichungen der Haftstellenparameter in physikalisch sinnvollen Grenzen zulassen: Für ε = 0,100 eV ... 0,120 eV und Z = 4 ... 16 (Am Wert q=1 wollen wir festhalten, da dies ein gesichertes Ergebnis der bisherigen Experimente ist) folgt der in Fig.8-3 schraffierte Bereich für die Temperaturabhängigkeit der N-D-Konzentration. Der Wert von $c_{ND}(100K)$ ist damit relativ unabhängig von speziellen Annahmen über die Struktur

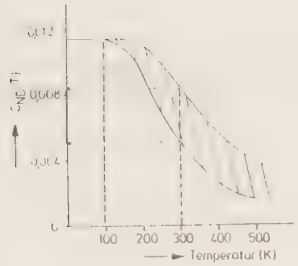

Fig.8-3 Temperaturverlauf von c_{ND} nach dem Haftstellenmodell

der N-D-Konfiguration und gleich der Gesamtkonzentration der Deuterium-defekte.
Gleichzeitig liefert Fig.8-3 den möglichen Wertebereich für $c_{ND}(300K)$:

$$c_{ND}(300K) = 0{,}005...0{,}009 \qquad (8.7.)$$

Der Strukturfaktor $d\sigma/d\Omega_{ND}$ des N-D-Paares und deren Konzentration c_{ND} bei 300K ergeben sich aus den Meßergebnissen (Fig.8-2) nach dieser Vorüberlegung wie folgt:

Die kohärente, diffuse Streuintensität I(T) der NbN_xD_y-Probe setzt sich offensichtlich aus drei Streubeiträgen zusammen:

$$I(T)_{\underline{Q}} = (c_N - c_{ND}(T)) \frac{d\sigma}{d\Omega_N} + (c_D - c_{ND}(T)) \frac{d\sigma}{d\Omega_D} + c_{ND}(T) \frac{d\sigma}{d\Omega_{ND}} \qquad (8.8.)$$

Mit (8.5.) und (8.6.) folgt hieraus nach einer einfachen Rechnung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{ND}}(\underline{Q}) = \frac{1}{c_D} \left[I(100K)_{\underline{Q}} - (c_N - c_D) \frac{d\sigma}{d\Omega_N}(\underline{Q}) \right] \qquad (8.9.)$$

$$c_{ND}(300K) = c_D \frac{T^*(\underline{Q}) - I(300K)_{\underline{Q}}}{T^*(\underline{Q}) - I(100K)_{\underline{Q}}} \qquad (8.10.)$$

Der nach (8.9.) berechnete Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega_{ND}(\underline{Q})$ ist in Fig.8-4 zusammen mit Modellrechnungen, die im Anschluß diskutiert werden, dargestellt.

Die unbekannte Konzentration $c_{ND}(T=300K)$ ermitteln wir an der Stelle $\underline{Q}_1$ (siehe Fig.8-2), wo der Trappingeffekt besonders deutlich ist.
Wir finden nach Formel (8.10.):

$$c_{ND}(300K) = 0{,}0085 \pm 0{,}0008 \qquad (8.11.)$$

Dies ist ein vernünftiger Wert, der die Parameter q=1, Z=16 und ε=120 meV nahelegt.
Wir finden also, daß sich die Temperaturabhängigkeit der Neutronenzwischenreflexstreuung mit demselben Haftstellenmodell beschreiben läßt, welches die Widerstandsmessungen und die Huangstreuung von Röntgenstrahlen erklärt. Dies sehen wir als Bestätigung für die Güte der Experimente, insbesondere der Absoluteichung, an. (Zwischen den Messungen am System NbN_x und den Streuexperimenten an NbN_xD_y liegt ein Zeitraum von ca. einem halben Jahr.).

8.3. Modelle zur Struktur des N-D-Paares

Zur Berechnung der diffusen Neutronenstreuung einer interstitiellen N-D-Hantel benötigen wir ein Modell zur Laueamplitude und zu den Gitterverzerrungen. Wir gehen folgend vor:

(a) Laueamplitude: die Streuwelle von der N-D-Hantel ($L_{ND}(\underline{Q})$) berechnen wir nach

$$L_{ND}(\underline{Q}) = b_n \cdot \exp(i\underline{Q}\underline{R}_N - M_N) + b_D \cdot \exp(i\underline{Q}\underline{R}_D - M_D) \qquad (8.12.)$$

$\underline{R}_{N,D}$ = Defektlage von Stickstoff bzw. Deuterium

$M_{N,D}$ = therm. DWF von Stickstoff bzw. Deuterium

Die thermischen DWF'n von D und N bei 100K schätzen wir aus den Zimmertemperatur-Werten (6.2.), (7.6.) zu

$$\langle v^2_{loc}\rangle_D \ (100K) \approx 0{,}008 \ \mathring{A}^2$$
$$\langle v^2_{loc}\rangle_N \ (100K) \approx 0{,}005 \ \mathring{A}^2 \qquad (8.11.)$$

ab. Ähnlich wie im Fall der diffusen Streuung von N in Nb (siehe Abschn.7.2.) stellt sich heraus, daß eine Variation dieser Schätzwerte nur einen sehr geringen Einfluß auf die Streustrukturen hat. Die thermischem DWF'n werden aus diesem Grunde nicht weiter diskutiert.

(b) Gitterverzerrungen: Wir berechnen sie unter Annahme der linearen Überlagerung der Kanzakikräfte des getrappten Deuteriums und des Stickstoffatoms.
In Paragraph 7 wurde gezeigt, daß man zur Beschreibung der diffusen Neutronenstreuung von N in Nb Kanzakikräfte auf die ersten 3 Nachbarschalen benötigt (7.11.).
Die gegenüber dem freien Wasserstoff geänderten Eigenschaften der Gitterverzerrungen von getrappten Wasserstoff (SCHUBERT et al,1984), die in (8.3.) und (8.4.) angegeben sind, wird von den Autoren dahingehend interpretiert, daß das Prinzip der linearen Superposition der Gitterverschiebungen verletzt wird. Diese Schlußfolge ist klarerweise möglich, sie erscheint aber physikalisch nicht zwingend, da sich die Trapplätze nach MAGERL et al(1983) im relativ schwach gestörten Bereich der Stickstoffumgebung befinden.
Innerhalb der Modellvorstellungen, die in dieser Arbeit für die Gitterverzerrungen von D in Nb entwickelt worden sind (Paragraph 7), ist eine andere Deutung möglich:
Das Einfangen von Deuterium am Verzerrungsfeld von Stickstoff bedeutet im Zwei-Zustands-Modell ein Einfrieren des mobilen Zustandes, d.h. mit anderen Worten, daß proportional zur Konzentration der getrappten (immobilen) D-Defekte der Anteil der mobilen Phase abnimmt.
Nach den Ergebnissen (6.20.), (6.22.), (6.23.) und (6.24.) bedeutet dies gerade, daß infolge des Trappings die mittlere Defektstärke $\mathrm{Sp}\, P_{\mu\nu}$ ab- und die mittlere Tetragonalität $|A-B|$ zunimmt, was beobachtet wird.

Es ist daher sinnvoll, zur Berechnung der lokalen Defektstruktur des getrappten Deuteriums die Kanzakikräfte der immobilen Phase zu verwenden (Kräfte auf die 1. Schale mit Ψ_1=1.0 $eV\mathring{A}^{-1}$).

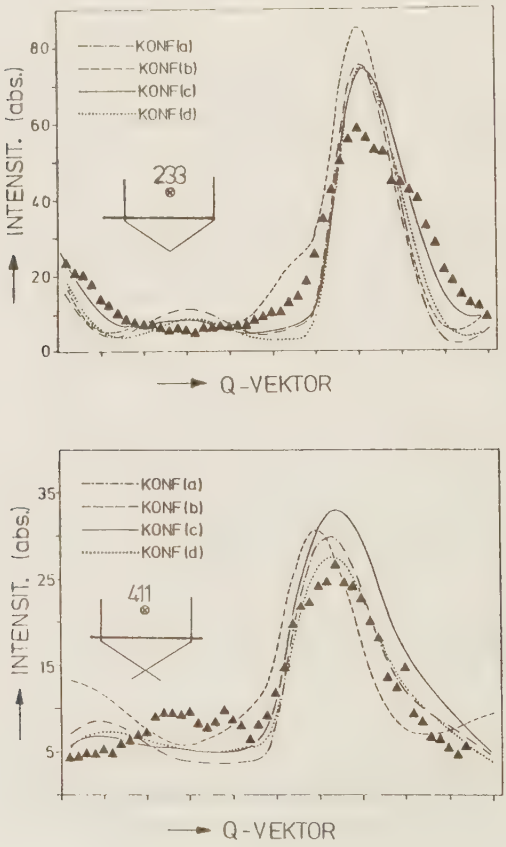

Fig.8-4 Vergleich der experimentellen Werte mit Modellrechnungen für verschiedene N-D-Konfigurationen (a=oben, b=unten)

Mit diesen Modellannahmen wurde die diffuse Streuintensität verschiedener N-D-Hantelkonfigurationen numerisch berechnet.
Die Tab.8-1 gibt eine Übersicht über die betrachteten Defektstrukturen:

Konfiguration	$\underline{R}_N - \underline{R}_D$ (in $a_o/2$)	Literatur
a)	001 - (3/2 01)	ZAPP et al(1980)
b)	001 - (7/4 01)	CARSTANJEN(1980)
c)	001 - (3/2 10)	MAGERL et al(1983)
d)	001 - (10 3/2)	---

Tab.8-1 Untersuchte N-D-Konfigurationen

Die Ergebnisse der Modellrechnungen werden in Fig.8-4 mit den experimentellen Werten verglichen.

Wir stellen fest, daß auf Scan 1 (Fig.8-4a) mit keinem der vorgestellten Modelle die vom getrappten Deuterium erzeugte Abnahme des Intensitätsmaximums richtig reproduziert wird. Lediglich mit Konfiguration (d) kann auf Scan 2 (Fig.8-4b) eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Meßergebnissen erzielt werden.
Den numerischen Rechnungen zufolge ist der Einfluß der zusätzlichen Gitterverschiebungen des getrappten Deuteriums also geringer, als unsere experimentelle Beobachtungen zeigen.
Die Modellrechnungen bestätigen damit einen Sachverhalt, den man bereits mit einem qualitativen Argument verstehen kann:
Die diffuse Streuintensität wird in dem untersuchten Bereich des reziproken Raums völlig von den Gitterverzerrungen des Stickstoff-Fremdatoms dominiert, sodaß man erwarten würde, daß die geringe additive Gitterstörung durch das eingefangene Deuterium keine merklichen Änderungen in den Streustrukturen verursachen sollte, dies umso mehr, als sich die

Trap-Plätze in relativ schwach gestörten Bereichen des Stickstoff-verzerrungsfeldes befinden.
Insofern ist es nicht überraschend, daß gerade Konfiguration (d) die noch beste Übereinstimmung liefert, da hier das Deuterium im Vergleich zu den anderen, vorgeschlagenen N-D-Strukturen die geringste Entfernung zum Stickstoffatom aufweist. Nach den Ergebnissen der inelastischen Neutronenstreuung(MAGERL et al,1983) sollten aber solche Trapplätze in direkter Stickstoffumgebung auszuschließen sein.

Ohne auf die physikalischen Aspekte des Trappingmechanismus einzugehen, könnte man aufgrund dieser rein streutheoretischen Überlegungen die beobachtete Intensitätsabnahme (infolge der N-D-Paar-Bildung) plausibel dadurch erklären, daß sich innerhalb der stark gestörten Stickstoffumgebung eine Streuamplitude in der Phase verschiebt.
Als physikalisch möglich erscheint,daß das Stickstoff-Fremdatom etwas aus seiner Ruhelage (= Oktaederlage) in Richtung der N-D-Hantelachse ausgelenkt wird:

$$\underline{R}_N^{trap} = \underline{R}_N^{frei} + \delta\underline{l}_{ND} \qquad (8.12.)$$

Daß damit die wesentlichen experimentellen Beobachtungen bereits zu verstehen sind, zeigen die Modellrechnungen in Fig.8-5, welche mit

$$|\delta\underline{l}_{ND}| = 0{,}1\cdot|\,\underline{R}_N-\underline{R}_D\,| \qquad (8.13.)$$

für die oben diskutierten Konfigurationen (a)-(d) durchgeführt wurden.

Der beste Fit wird jetzt mit der Hantelkonfiguration (c) erreicht. Insbesondere wird bei diesem N-D-Modell die Intensitätsabnahme der beiden Hauptmaxima quantitativ richtig beschrieben.

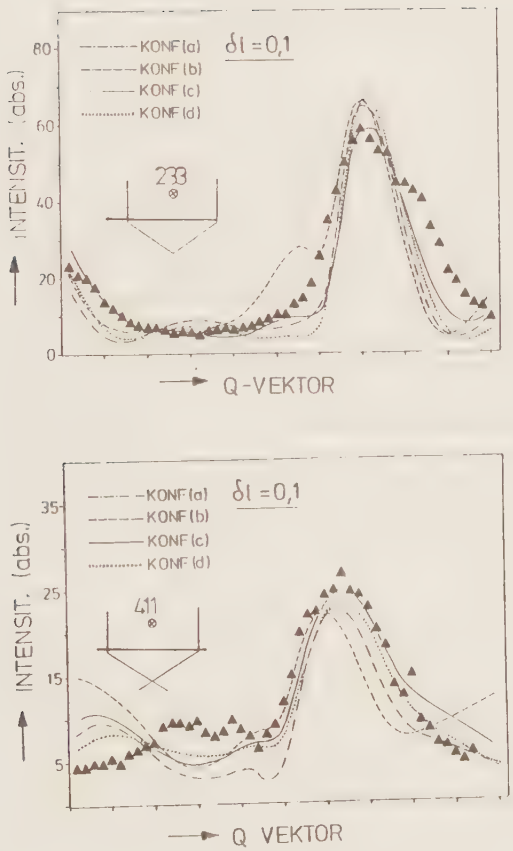

Fig.8-5 Vergleich der experimentellen mit Modellrechnungen für verschiedene N-D-Konfigurationen bei einer statischen Auslenkung des N-Fremdatoms

Wir wollen kurz zusammenfassen:

(1) Die diffuse Streuintensität der N-D-Paare wird fast ausschließlich von den Verzerrungen der Stickstoffatome bestimmt. Dadurch wird eine Aussage über die aktuelle Konfiguration dieses Defektes erschwert.

(2) Die experimentell beobachteten Streustrukturen lassen sich modellmäßig am besten beschreiben, wenn man die von MAGERL et al(1983) vorgeschlagene N-D-Konfiguration (c in Tab.8-1) mit Deuterium auf viertnächsten Tetraedernachbarplätzen annimmt und gleichzeitig eine Auslenkung (statisch) des Stickstoffatomes von ca. 0,3 Å aus seiner Ruhelage in Richtung der Hantelachse $\underline{l} = (1{,}5\ 1\ 1)a_0/2$ in Betracht zieht.

Der Einfluß dieser statischen Auslenkung des Stickstoffs auf die Gitterverzerrungen wurde in diesem Modell vernachlässigt. Daß dies eine gute Näherung ist, läßt sich sehr einfach beweisen, indem man die Änderung des Dipolmoments aufgrund der Auslenkung $\delta\underline{l}$ ($= \pi^{\delta}_{\mu\nu}$) berechnet:

$$\pi^{\delta}_{\mu\nu} := \sum_{m,i} R^{\mu}_{mi} \cdot \psi^{\nu}_{mi}(\underline{R}_N + \delta\underline{l}) - \sum_{m,i} R^{\mu}_{mi} \cdot \psi^{\nu}_{mi}(\underline{R}_N) \qquad (8.14.)$$

Nach einer längeren (jedoch nicht schwierigen) Rechnung findet man (hier für die z-Oktaederlage):

$$\pi^{\delta}_{\mu\nu} = (\delta l/a_0)^2 \cdot \begin{pmatrix} \frac{9}{2}B + \frac{9}{4}A & \frac{3}{2}A + B & -\frac{3}{2}A - B \\ & A+B & -A-B \\ & & A+B \end{pmatrix} \qquad (8.15.)$$

$\delta l/a_0$ geht damit quadratisch im Dipolmoment ein.

Mit $\delta l = 0{,}3$ Å und A=12,8 eV/B=4,4 eV folgt aus (8.15.)

$$\Pi_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0{,}48 & 0{,}24 & -0{,}24 \\ & 0{,}17 & -0{,}17 \\ & & 0{,}17 \end{pmatrix} \text{ eV} \qquad (8.16.)$$

Dies sind im Vergleich zu $P_{\mu\nu}$ (7.2.) in der Tat nur sehr kleine Korrekturen. Sie sollten aber prinzipiell in einem Huangstreu-Experiment nachzuweisen sein.
Derartige Experimente sind derzeit in Vorbereitung.

9. Abschließende Diskussion

Wir wollen uns zum Abschluß nochmals kurz der Frage nach dem Zusammenhang zwischen der lokalen Defektstruktur und den langreichweitigen Verschiebungsfeldern zuwenden.

Die konkrete Problemstellung ist zunächst nicht, welcher Zusammenhang besteht, sondern vielmehr, ob es eine einheitliche Beschreibung beider Phänomene im Rahmen des Kanzakikraft-Formalismus gibt.
Die Unsicherheit erwächst aus der Tatsache, daß die Kanzakikräfte die Folgen der Defekt-Wirtsgitter-Wechselwirkung, nämlich die Gitterverschiebungen, lediglich parametrisieren, also definitionsgemäß keinen physikalischen Ursprung haben, mit der Konsequenz, daß die lokalen Gitterverzerrungen und deren Fernanteil nicht notwendigerweise durch dasselbe Kraftmodell beschrieben werden.

Wir können die obige Problemstellung also auch umformulieren:
" Inwieweit darf man die Kanzakikräfte als physikalische Kräfte interpretieren ?"

Wir haben bei der Analyse unserer Meßergebnisse das Ziel verfolgt, die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zur lokalen Defektstruktur und die bereits bekannten Eigenschaften der Gitterverzerrungen des jeweiligen Defektes einheitlich zu beschreiben. Dies ist uns in den verschiedenen Systemen durch Anwendung unterschiedlicher Konzepte gelungen:

1. Zur Beschreibung der Gitterverzerrungen um Stickstoff in Niob benötigt man Kanzakikräfte bis zum dritten Niob-Nachbaratom. Randbedingung in der Anpassung der drei Kraftbeträge ψ_1, ψ_2, ψ_3 war aber immer, daß das resultierende Kraftfeld dem bekannten Dipolmoment der Kanzakikräfte genügt.
2. Im System NbD_x führt diese Vorgehensweise nicht zum Ziel: Die lokalen Gitterverzerrungen um das schnell diffundierende Deuterium werden durch die Effekte einer endlichen Gitter-Relaxationszeit beeinflußt, sie können aber näherungsweise durch zeitlich zerfallende Kanzakikräfte parametrisiert

werden.
Wichtig ist nun, daß diese Modellvorstellung auch die Eigenschaften des langreichweitigen Anteils der Gitterverschiebungen verständlich macht.

Wir können also insgesamt folgern, daß zumindest in den beiden hier vorgestellten Systemen die Interpretation der Kanzakikräfte als Kräfte im physikalischen Sinne durchaus zulässig ist, wobei man sich speziell im Fall von D in Nb fragen muß, ob hier nicht die Grenzen dieses Formalismus erreicht sind.

Ein Mißverständnis in der Beurteilung der physikalischen Relevanz von Kanzakikräften beruht sicherlich auf folgender Tatsache:
In vielen Arbeiten wurde allein aufgrund von Meßergebnissen zur Stärke und Symmetrie des Fernfeldes der Gitterverschiebungen bereits Kanzakikraftmodelle entwickelt, welche diesen Teil der Gitterverzerrungen beschreiben konnten.
Da man hierbei aber vom Dipolmoment der Kräfte auf höhere Momente schließt, ist dieses Vorgehen sicherlich fragwürdig.

10. Literaturverzeichnis

APPEL J. in Sol. Stat. Phys., ed. Ehrenreich H., Seitz F., Turnbull D., Academic, New York,Vol.21, 193 (1968)
AUSTIN L.B., MOTT N.F., Advanc. Phys. 18, 41 (1969)
BACON G.E., Neutron Diffraction, 3rd ed., Claredon Press, Oxford (1975)
BAUER G., SEITZ E., HORNER H., SCHMATZ W., Sol. Stat. Comm. 17, 161 (1975)
BUCHHOLZ J., Jül. Bericht Jül - 962 (1973)
BURKEL E., BEHR H., METZGER H., PEISL J., Z. Phys. B 53, 27 (1983)
BURKEL E., DOSCH H., PEISL J., Z. Phys. B 53, 33 (1983)
BURKEL E., Dissertation LMU München (1982)
BURKEL E., BEHR H., priv. Mitteilung (1982)
CARSTANJEN H.D., Phys. Stat. Sol. 59, 11 (1980)
CARSTANJEN H.D., SIZMANN R., Phys. Lett. 40, 93 (1972)
CHUDLEY C.T., ELLIOT R.J., Proc. Phys. Soc. 77, 353 (1961)
COOPER M.J., NATHANS R., Acta. Cryst. 23, 357 (1967)
DEDERICHS P.H., J. Phys. F 3, 471 (1973)
DE GENNES P., Physica 25, 825 (1959)
DORNER B., COMÈS R. in : Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering, ed. Lovesey S.W., Springer T., Springer Verlag Berlin (1977)
DORNER B., Acta. Cryst. A 28, 319 (1972)
DORNER B., Springer Tracts in Mod. Phys. 93, Springer Verlag Berlin (1982)
DORNER B., J. Appl. Cryst. 4, 185 (1971)
DOSCH H., SCHUBERT U., METZGER H., PEISL J., J. Phys. F., in press (1984)
DOSCH H., Diplomarbeit LMU München (1980)
EISENRIEGLER E., Cryst. Latt. Def. 2, 181 (1971)
EMIN D., Phys. Rev. Lett. 25, 1751 (1970)
EMIN D., Phys.Rev. B 3, 1321 (1971)
FROMM E., GEBHARD E., Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer Verlag Berlin (1976)
GEBHARD E., FROMM E., JAKOB D., Z. Metallkunde 55, 423 (1964)
GISSLER W., ALEFELD G., SPRINGER T., J. Phys. Chem. Sol. 31, 2361 (1970)
HAUBOLD H.G., priv. Mitteilung (1980)
HATCHER R.D., DOSCH H., PEISL J., nicht veröffentl. Ergebnisse (1983)
HAUS J.W., KEHR K.W., Sol. Stat. Comm. 26, 753 (1978)

HOLSTEIN T., Ann. Phys. 8, 325 (1959)
HOLSTEIN T., Ann. Phys. 8, 343 (1959)
KANZAKI H., J. Phys. Chem. Sol. 2, 107 (1957)
KEHR K.W., Jül. Bericht Jül - 1211 (1975)
KEHR K.W. in : Hydrogen in Metals I, Topics in Appl. Phys. 28,
ed. Alefeld G., Völkl J., Springer Verlag Berlin (1978)
KRIVOGLAZ M.A., Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real
Crystals, Plenum Press, New York (1969)
LANCIANA C.E., PEDRAZA A.J., SAVINO E.J., Phys. Stat. Sol. 47, 425 (1978)
LOTTNER V., HEIM A., SPRINGER T., Z. Phys. B 32, 157 (1978)
LOTTNER V., SCHOBER H.R., Phys. Rev. Lett. 42, 1162 (1979)
LOTTNER V., HAUS J.W., HEIM A., KEHR K.W., J. Phys. Chem. Sol. 40, 557 (1979)
MAGERL A., RUSH J.J. ROWE J.M., RICHTER D., WIPF H., Phys. Rev. B 27,
927 (1983)
MARSHALL W:, LOVESEY S.W., Theory of Thermal Neutron Scattering,
Claredon Press, Oxford (1971)
METZGER H., PEISL J., WANAGEL J., J. Phys. F 6, 2195 (1976)
MÜNZING W., VÖLKL J., WIPF H., ALEFELD G., Script. Met. 8, 1327 (1975)
PATHAK K.W., SINGWI K.S., Phys. Rev. A 2, 2427 (1970)
PFEIFFER G., WIPF H., J. Phys. F 6, 107 (1976)
PFEIFFER H., PEISL J., Phys. Lett. 60A, 363 (1977)
PYNN R., nicht veröffentlichte Ergebnisse (priv. Mitteilung, 1983)
ROSAN K., WIPF H., Phys. Stat. Sol. (a) 38, 611 (1976)
ROSS D.K., WILSON D.C.T., IAEA-Report, SU 219/80, 383, Wien (1978)
ROWE J.M., SKÖLD K., FLOTOW H.E., RUSH J.J., J. Phys. Chem. Sol. 27,
41 (1971)
ROWE J.M., MAGERL A., Phys. Rev. B 21, 1706 (1980)
SCHUBERT U., METZGER H., PEISL J., J. Phys. F, in press (1984)
SCHUBERT U., METZGER H., PEISL J., wird veröffentlicht (1984)
SHARP R.I., J. Phys. C 2, 421 (1969)
SINGWI K.S., Phys. Rev. 136A, 969 (1964)
SINGWI K.S., SKÖLD K., TOSI M.P., Phys. Rev. A 1, 454 (1970)
SOMENKOV V.A., GURSKAYA A.V., ZEMLYANOV H.G., KOST M.E., CHERNOPLEKOV N.A.,
CHERTOV A.A., Sov. Phys. Sol. Stat. 10, 1076 (1968)
SPRINGER T., Springer Tracts in Mod. Phys. 64, Springer Verlag Berlin (1972)
STEWARD S.A., SOL. Stat. Comm. 17, 75 (1975)

STONEHAM A.M., Ber. Buns. Ges., Phys. Chem. 76, 816 (1972)
STUMP N., GISSLER W., RUBIN R., Phys. Stat. Sol. (b) 54, 295 (1972)
TRINKAUS H., Phys. Stat. Sol. (b) 51, 307 (1972)
VINEYARD G.H., Phys. Rev. 110, 999 (1958)
WAGNER H., HORNER H., Advanc. Phys. 23, 587 (1974)
ZAPP P.E. BIRNBAUM H.K., Acta Met. 28, 1275 (1980)

Mein aufrichtiger Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. J. Peisl für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele Diskussionsstunden;

Herrn Dr. B. Dorner (Ill, Grenoble) für den sachkundigen Beistand bei der Durchführung der Experimente und für viele klärende Diskussionen, sowie für seine Gastfreundschaft während meines Aufenthalts in Grenoble;

Monsieur Pierre Florès für die technische Unterstützung am Dreiachs-Spektrometer;

allen Mitarbeitern des Instituts Laue-Langevin für deren Hilfsbereitschaft und Kameradschaft;

Herrn Dr. K.W. Kehr (KfA Jülich), Herrn Dr. W. Press (ILL, Grenoble) und Herrn Dipl.-Phys. P. Gerlach (ILL, Grenoble) für wertvolle Diskussionsbeiträge;

den Mitarbeitern des Kristall-Labors der TU München, insbesondere Herrn G. Roth und Herrn H. Utz, für die Unterstützung bei der Probenpräparation;

Herrn Prof. Dr. R.D. Hatcher für die fruchtbare Zusammenarbeit während seines Aufenthalts in München;

den Mitarbeitern der Werkstatt und des Konstruktionsbüros der Sektion Physik für ihre ständige Hilfsbereitsschaft.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.

Dipl.-Phys. Helmut DOSCH

Haylerstraße 25
8000 München 50

L e b e n s l a u f :

27.07. 1955	Geburt in Rosenheim
seit 03.03. 1978	Lebensgemeinschaft mit Margot Scheidegger
1961 - 1965	Volksschule in Rosenheim
1965 - 1974	Besuch des Ignaz-Günther-Gymnasiums in Rosenheim
22.06. 1974	Abitur
1974 - 1980	Physikstudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München
26.02. 1981	Physik-Diplom
05.03. 1981 bis 15.04. 1982	wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl Prof. Dr. J. Peisl
15.04. 1982 bis 31.12. 1983	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut Laue-Langevin, Grenoble (Frankreich)
seit 01.01. 1984	wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl Prof. Dr. J. Peisl

München, 30. Mai 1984

D. GRÄBNER
Dissertations- u. Offsetdruckerei
Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon 09545 / 8791